Kinetik und Mechanismus der Oxidation von p-substituierten Anilinen und Phenolen mit Brom, untersucht mittels zeitaufgelöster Spektren

vorgelegt

von

Herbert Gareis

aus

Höchstadt / Aisch

Diss
Erlangen
1986

1986 № 85

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538114_0009

KINETIK UND MECHANISMUS DER OXIDATION VON p-SUBSTITUIERTEN ANILINEN UND PHENOLEN MIT BROM, UNTERSUCHT MITTELS ZEITAUFGELÖSTER SPEKTREN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Herbert Gareis
aus Höchstadt/Aisch

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29.1.86

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. K. Brodersen
Erstberichterstatter: Priv. Doz. Dr. U. Nickel
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1982 bis Januar 1986 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke und Priv. Doz. Dr. U. Nickel angefertigt.

Bei ihnen bedanke ich mich für das interessante Thema, für das hohe Maß der mir gewährten Entfaltungsmöglichkeiten und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Auch meinen zahlreichen Kollegen, allen voran R. Klose und M. Goez, bin ich für ihr Interesse an dieser Arbeit und ihre Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet.

Die Lösung zahlreicher apparativer Probleme war nur in Zusammenarbeit mit der feinmechanischen Werkstatt des Instituts unter Leitung von Herrn E. Wallner möglich. Mein Dank gilt ihm sowie Frau B. Ehlert und I. Hartwig, die einen Teil der in dieser Arbeit enthaltenen Zeichnungen anfertigten.

Inhalt

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Das chemische Verhalten der verwendeten Substanzen 5

II.1. p-Phenylendiamine und p-Aminophenole 5

II.1.1. Redoxgleichgewichte 5

II.1.2. Protonierungsgleichgewichte 7

II.1.3. Ionenstärkeabhängigkeit der Protonierungskonstanten 10

II.1.4. pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale 11

II.1.5. Deaminierungsreaktionen 12

II.2. Brom 14

II.2.1. Gleichgewichte in wäßriger Lösung 14

II.2.2. Berechnung der Konzentrationen von Br_2, Br_3^-, HOBr OBr^- und Br^- in Abhängigkeit von pH-Wert und Umsatz 16

II.2.3. Das Redoxpotential wäßriger Bromlösungen 18

III. Untersuchung von Stöchiometrie und Reaktionsprodukten der Oxidation der p-Phenylendiamine und p-Aminophenole mit Brom 20

III.1. Aufnahme der zeitaufgelösten Spektren der einzelnen Verbindungen bei der Umsetzung mit Brom 20

III.2. Untersuchung der Reaktionsprodukte mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie 28

III.2.1. Untersuchung des N,N-Diethyl-p-aminophenols 30

III.2.2. Untersuchung des N,N-Diethyl-p-phenylendiamins 32

III.3. Diskussion der bisherigen Meßergebnisse und Formulierung eines möglichen Reaktionsmechanismus 34

IV. Kinetische Messungen 42

IV.1. Die Reaktion des N,N,N',N'-Tetramethyl- und N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins mit Brom 42

IV.2. Die Reaktion des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-aminophenols mit Brom 48

IV.3. Die Reaktion des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamins mit Brom und die dabei auftretenden Folgereaktionen 58

IV.3.1. Untersuchung der Oxidation des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamins mit Brom unter Bildung der entsprechenden Chinondiimine 60

IV.3.2. Das Gleichgewicht der dialkylierten Chinondiiimine mit den entsprechenden Chinon-bromiminen 63

IV.3.3. Reaktion des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamins mit den entsprechenden Chinon-bromiminen 71

IV.4. Diskussion der Meßergebnisse in bezug auf die Verwendbarkeit der Halogene Brom und Jod zur Erzeugung von Chinondiiminen und Chinonmonoiminen 81

IV.5. Untersuchung der Symproportionierungsgleichgewichte der tetraalkylierten p-Phenylendiamine 83

IV.5.1. Die Reaktion der tetraalkylierten p-Phenylendiamine mit ihren Chinondiiminen 84

IV.5.2. Die Disproportionierung der tetraalkylierten Semichinondiimine 93

V. Experimentelles 105

V.1. Apparatives 105

V.1.1. Spektralphotometer für langsame Reaktionen 105

V.1.2. Strömungsapparatur für schnelle Reaktionen 105

V.1.3. Vormischapparatur für Konzentrationsvariationen 108

V.1.4. Das Detektionssystem 109

V.1.5. Apparatur zur Aufnahme zyklischer Voltamogramme 117

V.2. Substanzen 120

V.2.1. p-Phenylendiamine und p-Aminophenole 120

V.2.2. Brom 123

V.3. Auswertemethoden 124

VI. Anhang 126

VII. Zusammenfassung 130

VIII. Literaturverzeichnis 133

I. Einleitung und Problemstellung

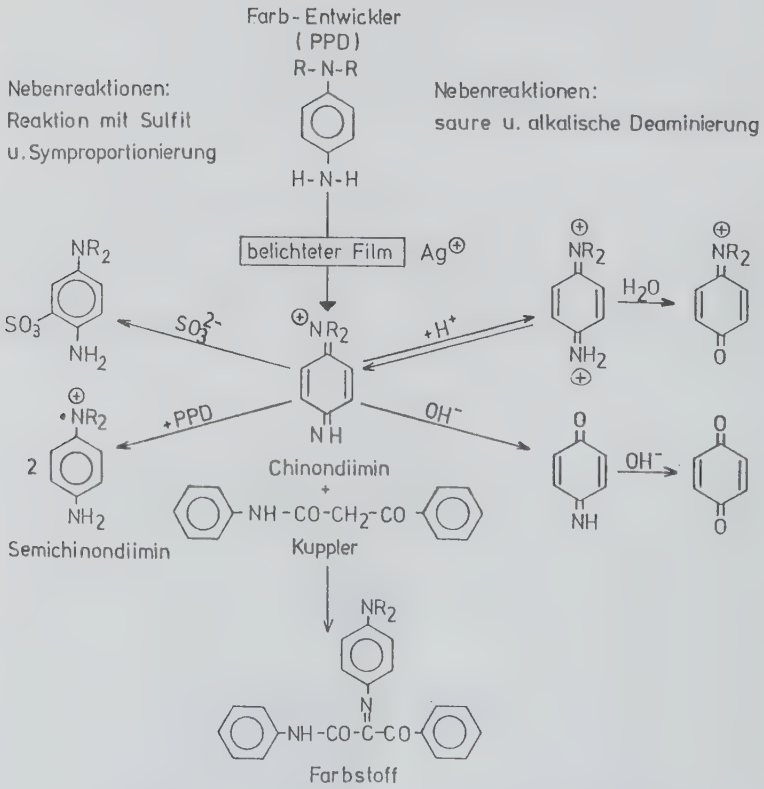
Die p-Phenylendiamine und p-Aminophenole nehmen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften eine wichtige Stellung in der organischen Chemie ein. Besonders die p-Phenylendiamine spielen in der Grundlagenforschung eine große Rolle. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang Untersuchungen ihrer photochemischen Eigenschaften /1-3/ sowie Arbeiten, die die Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen behandeln /4/. Wegen ihres analogen Reaktionsverhaltens zu biogenen chinoiden Systemen (Vitamin E, Cytochrom c) finden p-Phenylendiamine auch Verwendung als Modellsubstanzen in der Biochemie /5-10/.

In der Technik werden p-Phenylendiamine und p-Aminophenole als Beschleuniger bei der Vulkanisation von Kautschuk, in der Kunstfaserproduktion (Kevlar: ein Kondensationsprodukt von p-Phenylendiamin und Terephthalsäure), als Antioxidantien und als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Farbstoffen, Arznei- und Haarfärbemitteln verwendet /11-13/.

Ihre wohl größte Bedeutung haben die p-Phenylendiamine und p-Aminophenole nebst ihren Oxidationsprodukten, den Chinondiiminen bzw. Chinonmonoiminen, auf dem Gebiet der Photographie erlangt, da sie eine zentrale Stellung beim Entwicklungs- und Farbbildungsprozeß einnehmen. Während in der Schwarzweißphotographie die oxidierten Entwicklersubstanzen, meist Chinon oder Chinonmonoimin, keine Rolle mehr spielen, erfolgt die Farbbildung in Colorfilmen durch Reaktion der Chinondiimine mit geeigneten Kupplern, die der photographischen Schicht zugesetzt sind. Die Chinondiimine entstehen dabei direkt am Ort der Belichtung durch Oxidation der als Entwicklersubstanz verwendeten p-Phenylendiamine mit Silberionen. Aufgrund des großen technischen Interesses am Farbkupplungsprozeß sind die damit verbundenen Reaktionen bereits ausführlich untersucht worden /14-19/.

Bedingt durch die große Reaktionsfähigkeit der Chinondiimine und Chinonmonoimine kommt es jedoch zu Nebenreaktionen, die die Bildqualität ganz erheblich beeinflussen können. Genannt seien hier die Semichinondiiminbildung aus Chinondiimin und p-Phenylendiamin /16,20-22/,

die Deaminierung der Chinondiimine /23-28/ sowie deren Reaktion mit Antioxidantien (z.B. SO_3^{2-}), die der Entwicklerlösung zum Schutz vor Luftoxidation zugesetzt werden müssen /29/. In Schema 1 sind die Farbkupplung sowie die angesprochenen Nebenreaktionen dargestellt.



Schema 1 Oxidative Farbkupplung von p-Phenylendiaminen am Beispiel eines "Gelb-Kupplers" und dabei auftretende Nebenreaktionen

Aufgrund der angesprochenen Nebenreaktionen sind die Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine in wäßriger Lösung instabil /23-28/ und in Substanz nur in wenigen Fällen herstellbar /30/. Die Untersuchung dieser Reaktionen ist deshalb nur möglich, wenn es gelingt die Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine unmittelbar vor der Messung schnell und quantitativ zu erzeugen.

Bisher wurden als Oxidationsmittel hauptsächlich $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2S_2O_8$, Cer(IV)-Ionen, $KMnO_4$ und die Halogene Chlor, Brom und Jod verwendet. Einige dieser Oxidationsmittel erweisen sich jedoch für die Erzeugung der Chinondiimine und Chinonmonoimine als ungeeignet. So oxidiert $K_3[Fe(CN)_6]$ nur bei pH-Werten > 9 quantitativ. In diesem pH-Bereich stört aber die alkalische Deaminierung ganz erheblich /23-25/.

$K_2S_2O_8$ dagegen besitzt zwar ein sehr hohes Redoxpotential (E^O = 2,01 V), es oxidiert jedoch so langsam, daß im Fall der Chinondiimine bereits während der Reaktion Deaminierung auftritt /31/.

Bei der Verwendung von Cer(IV)-Ionen als Oxidationsmittel ist zwar im Gegensatz zu $K_2S_2O_8$ ein hohes Redoxpotential (E^O = 1,61 V) mit einer großen Oxidationsgeschwindigkeit verbunden /32-34/, Cer(IV)-Lösungen lassen sich jedoch nur im stark Sauren (pH 3) vernünftig einsetzen, da sie ansonsten rasch hydrolysieren. In diesem pH-Bereich macht sich aber bei den Chinondiiminen die saure Deaminierung störend bemerkbar /27/. Setzt man Komplexbildner zu, die die Hydrolyse der Cer-Lösung verhindern, so erniedrigt sich das Redoxpotential so stark, daß kaum noch Oxidation erfolgt. Cer(IV)-Salze sind also allenfalls zur Erzeugung der Chinonmonoimine geeignet, da diese in saurer Lösung relativ stabil sind /28/.

Der Einsatz von $KMnO_4$ erweist sich ebenfalls als problematisch, da bei der Oxidation zum Teil Braunstein ausfällt /35/. Im übrigen wurde $KMnO_4$ wegen seines offensichtlich komplizierten Reaktionsablaufs und möglicher katalytischer Effekte der Mn-Ionen /36/ bisher kaum als Oxidationsmittel zur Chinondiimin- bzw. Chinonmonoimin-Herstellung verwendet.

Als besonders interessant erwiesen sich dagegen die Halogene, da ihre Reaktionsprodukte Cl^-, Br^- und J^- im Gegensatz zu Mn-Ionen und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ die weiteren Untersuchungen meist nicht stören. Ausführlich wurde vor allem die Oxidation mit Jod untersucht /37,38/. Dabei zeigte sich, daß Jod eine ganze Reihe von p-Phenylendiaminen in einem $2e^-$-Schritt direkt und irreversibel zu den Chinondiiminen oxidiert. Lediglich die tetraalkylierten p-Phenylendiamine und die p-Aminophenole werden aufgrund des etwas zu niedrigen Redoxpotentials (E^O = 0,62 V) nicht vollständig oxidiert /34,39/. Günstiger sollten die Verhältnisse bei Chlor (E^O = 1,395 V) und Brom (E^O = 1,087 V) liegen. Wie Untersuchungen von M. Borchardt /38/ zeigen, scheinen diese beiden Halogene aber von dem bei Jod gefundenen Mechanismus abzuweichen, da während der Oxidation offensichtlich Verbindungen entstehen, die mit keinem der übrigen Oxidationsmittel beobachtet werden.

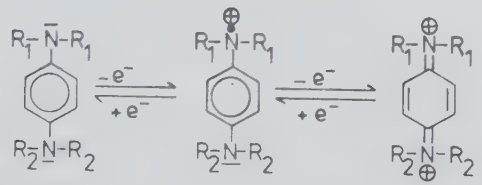
Ziel dieser Arbeit war es, das unterschiedliche Verhalten der Halogene Brom und Jod bei der Oxidation der p-Phenylendiamine und p-Aminophenole aufzuklären. Dazu sollte neben dem herkömmlichen Detektionssystem eine Apparatur weiterentwickelt und eingesetzt werden, die die schnelle Aufnahme zeitaufgelöster Spektren ermöglicht (siehe auch /40/). Die selbst im stark Sauren noch sehr schnelle und vollständige Oxidation bestimmter p-Phenylendiamine bzw. p-Aminophenole mit Brom unter Bildung der entsprechenden Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine wurde außerdem ausgenutzt, um die Kinetik der Symproportionierungsgleichgewichte der tetraalkylierten p-Phenylendiamine zu untersuchen.

II. Das chemische Verhalten der verwendeten Substanzen

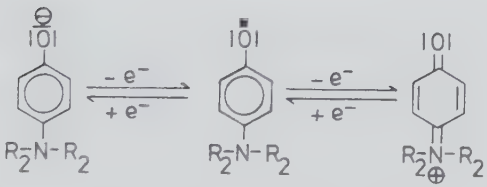
II.1. p-Phenylendiamine und p-Aminophenole

II.1.1. Redoxgleichgewichte

Die beiden Substanzgruppen zeichnen sich dadurch aus, daß sie insgesamt zwei Elektronen abgeben können. Bei der Abgabe des ersten Elektrons erhält man relativ stabile Radikale, die Semichinondiimine (SQDI) bzw. Semichinonmonoimine (SQMI), nach der Abgabe des zweiten Elektrons die Chinondiimine (QDI) bzw. Chinonmonoimine (QMI) /17,18,21,41-43/.

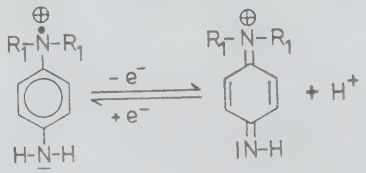


PPD $\quad$ $SQDI^+$ $\quad$ QDI^{2+} (1a)

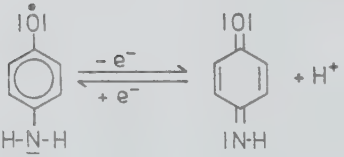


PAP^- $\quad$ SQMI $\quad$ QMI^+ (1b)

Falls einer der Substituenten R_2 ein Proton ist, wird bei der Oxidation des Semichinondiimins bzw. Semichinonmonoimins zum Chinondiimin bzw. Chinonmonoimin dieses Proton abgespaltet:



$SQDI^+$ QDI^+ (2a)



SQMI QMI (2b)

Je nach verwendetem Oxidationsmittel erfolgt die Oxidation in einem $1e^-$-Schritt ($K_2S_2O_8$, $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe(III)) oder, wie im Fall der Halogene, in einem $2e^-$-Schritt, d.h. man erreicht sofort die Stufe des Chinondiimins bzw. Chinonmonoimins /37,42/.

Die verschiedenen "Oxidationsstufen" der p-Phenylendiamine bzw. p-Aminophenole stehen miteinander im Gleichgewicht /41/:

$$PPD + QDI^{2+} \rightleftharpoons 2\ SQDI^+ \quad K_{5a} \qquad (3a)$$

bzw.

$$PPD + QDI^+ + H^+ \rightleftharpoons 2\ SQDI^+ \quad K_{5b} \qquad (3b)$$

und im Fall der p-Aminophenole

$$PAP^- + QMI^+ \rightleftharpoons 2\ SQMI \quad K'_{5a} \tag{4a}$$

bzw.

$$PAP^- + QMI + H^+ \rightleftharpoons 2\ SQMI \quad K'_{5b} \tag{4b}$$

Die Symproportionierungskonstanten wurden für eine Reihe von Substanzen bereits bestimmt /18,22,44/. Der Wert für das N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin war bisher lediglich aus elektrochemischen Messungen abgeschätzt worden /45/. In dieser Arbeit konnten die Symproportionierungskonstanten der tetraalkylierten p-Phenylendiamin-Derivate auch mit einer kinetisch optischen Methode recht genau ermittelt werden (Kap. IV.5.). Die einzelnen Konstanten sind in Tab. 21 S. 126 (Anhang) zusammengestellt.

II.1.2. Protonierungsgleichgewichte

Das Reaktionsverhalten der p-Phenylendiamine hängt ferner stark vom pH-Wert ab. Dies liegt daran, daß verschiedene Protonierungsgleichgewichte vorliegen, wobei sich die protonierten bzw. unprotonierten Spezies stark in ihrer Reaktivität unterscheiden /18,22,37,42,44/.

$$PPD + H^+ \rightleftharpoons PPDH^+ \tag{5a}$$

$$\text{mit } K_1 = [PPDH^+] / [PPD] [H^+] \tag{5b}$$

und

$$PPDH^+ + H^+ \rightleftharpoons PPDH_2^{2+} \tag{6a}$$

$$\text{mit } K_2 = [PPDH_2^{2+}] / [PPDH^+] [H^+] \tag{6b}$$

Im Gegensatz dazu können die p-Aminophenole auch deprotoniert vorliegen, jedoch nur einfach protoniert werden /50,53,54/:

$$PAP^- + H^+ \rightleftharpoons PAP \tag{7a}$$

$$\text{mit } K'_{-1} = [PAP] / [PAP^-][H^+] \tag{7b}$$

und

$$PAP + H^+ \rightleftharpoons PAPH^+ \tag{8a}$$

$$\text{mit } K'_1 = [PAPH^+] / [PAP][H^+] \tag{8b}$$

Die am Stickstoff unsymmetrisch substituierten Chinondiimine können ebenfalls protoniert werden /27/:

$$QDI^+ + H^+ \rightleftharpoons QDIH^{2+} \tag{9a}$$

$$\text{mit } K_3 = [QDIH^{2+}] / [QDI^+][H^+] \tag{9b}$$

Für die Semichinondiimine konnten bisher keine Protonierungen nachgewiesen werden, ganz im Gegensatz zu den Semichinonmonoiminen /50,53,54/:

$$SQMI + H^+ \rightleftharpoons SQMIH^+ \tag{10a}$$

$$\text{mit } K'_4 = [SQMIH^+] / [SQMI][H^+] \tag{10b}$$

Bei Kenntnis der Protonierungskonstanten lassen sich die Konzentrationen der jeweiligen protonierten bzw. unprotonierten Spezies aus der Gesamtkonzentration der eingesetzten Substanz (Index "g") errechnen:

$$[PPD] = [PPD]_g / UP \tag{11a}$$

$$\text{mit } UP = K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+] + 1 \tag{11b}$$

und

$$[PPDH^+] = [PPD]_g/P \qquad (11c)$$

$$\text{mit } P = K_2[H^+]+1+1/K_1[H^+] \qquad (11d)$$

Analoge Gleichungen ergeben sich auch für die p-Aminophenole:

$$[PAP^-] = [PAP]_g/UP' \qquad (12a)$$

$$\text{mit } UP' = K'_{-1}K'_1[H^+]^2+K'_{-1}[H^+]+1 \qquad (12b)$$

und

$$[PAP] = [PAP]_g/P' \qquad (12c)$$

$$\text{mit } P' = K'_1[H^+]+1+1/K'_{-1}[H^+] \qquad (12d)$$

Die Konzentrationen der verschieden protonierten Spezies des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins und des N,N-Dimethyl-p-aminophenols sind in Abb. 1 bzw. Abb. 2 S. 10 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Protonierungskonstanten wurden für die meisten Derivate sowohl spektroskopisch als auch potentiometrisch ermittelt /47,48/. In Tab. 22 S. 127 (Anhang) sind sie für die einzelnen Substanzen zusammengefaßt.

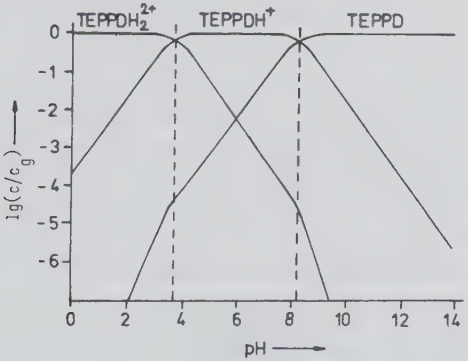


Abb. 1 Relative Konzentrationen der verschiedenen protonierten Formen des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins in Abhängigkeit vom pH-Wert

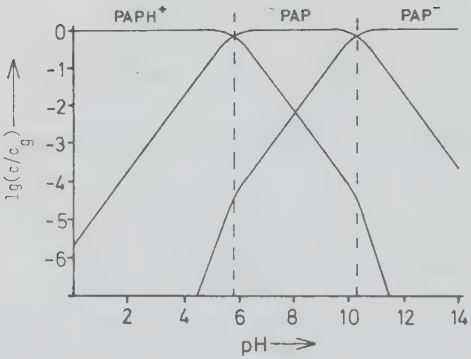


Abb. 2 Relative Konzentrationen der verschiedenen protonierten Formen des N,N-Diethyl-p-aminophenols in Abhängigkeit vom pH-Wert

II.1.3. Ionenstärkeabhängigkeit der Protonierungskonstanten

Da die angegebenen Protonierungskonstanten für die Ionenstärke I = 0 M gelten, müssen sie, falls die Messung bei einer anderen Ionenstärke durchgeführt wird, entsprechend korrigiert werden. Im Zusammenhang mit der Ermittlung der Protonierungskonstanten konnte gezeigt werden, daß mit der von Davies /49/ angegebene Beziehung (13), mit der sich die Aktivitätskoeffizienten der verschieden geladenen Spezies berechnen lassen, die Ionenstärkeabhängigkeit der Protonierungskonstanten recht gut ermittelt werden kann /48/.

$$\lg f_i = -Az_i^2 I^{1/2}/(1+BaI^{1/2})+Cz_i^2 I \qquad (13)$$

Gleichung (13) ist eine semiempirische Beziehung, in der a den effektiven Ionendurchmesser darstellt. Der Koeffizient C ist ein Parameter, der üblicherweise einen Wert von etwa 0,1 besitzt. Die Konstanten A und B hängen von Lösungsmittel und Temperatur ab.

Es gilt:

$$A = e_o^3 N_L^{1/2} / 2{,}303 \cdot 2^{1/2} \cdot 4\ (\varepsilon\varepsilon_o kT)^{3/2}$$

und

$$B = (2e_o^2 N_L / \varepsilon\varepsilon_o kT)^{1/2}$$

Für wäßrige Lösungen von 25°C ergibt sich für A ein Wert von ungefähr 0,5 $M^{-1/2}$, für das Produkt B·a ein Wert von etwa 1 $M^{-1/2}$.

Mit den nach Gleichung (13) errechneten Aktivitätskoeffizienten ergibt sich z.B. für die Protonierungskonstante K_2 (6b):

$$K_{2,I=0} = K_{2,I} f_{(PPDH_2^{2+})} / f_{(PPDH^+)} f_{(H^+)} \qquad (14)$$

Mit steigender Ionenstärke wird der Aktivitätskoeffizient für das zweifach positiv geladene $PPDH_2^{2+}$ schneller kleiner als das Produkt der Aktivitätskoeffizienten für die beiden einfach positiv geladenen Spezies $PPDH^+$ und H^+. Dies bedeutet, daß $K_{2,I}$ größer werden muß, da $K_{2,I=0}$ eine Konstante ist. Aufgrund analoger Überlegungen sollte die Protonierungskonstante K_1 nahezu unabhängig von der Ionenstärke sein, da dann im Ausdruck für die Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (14) sowohl im Zähler als auch im Nenner lediglich der Aktivitätskoeffizient für ein einfach geladenes Teilchen steht.

II.1.4. pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale

Ein Maß für die Oxidierbarkeit einer Verbindung stellt das Standardredoxpotential dar. Dieses ist mit verschiedenen elektrochemischen Meßmethoden zugänglich /51/. Im Fall der p-Phenylendiamine bzw. p-Aminophenole ist oft nur das Standardredoxpotential für den $2e^-$-Schritt zu ermitteln, da sich die Potentiale für die $1e^-$-Schritte nicht sehr stark voneinander unterscheiden /52/. Bei Kenntnis der Protonierungs- und Symproportionierungskonstanten K_1, K_2 und K_4 lassen sich die Einzelpotentiale jedoch berechnen /50/. In Abb. 3 S. 12 sind die so erhaltenen Standardpotentiale einiger Verbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die gefundene pH-Abhängigkeit der

Standardpotentiale beruht auf der Tatsache, daß die protonierten Spezies elektrochemisch nicht aktiv sind.

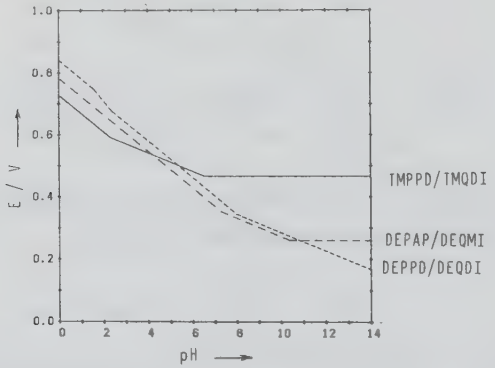


Abb. 3 pH-Abhängigkeit der Standardredoxpotentiale für die Reaktion

$$PPD \rightleftharpoons QDI + 2e^-$$

bzw.

$$PAP \rightleftharpoons QMI + 2e^-$$

——— N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPPD) / N,N,N',N'-Tetramethyl-p-chinondiimin (TMQDI)

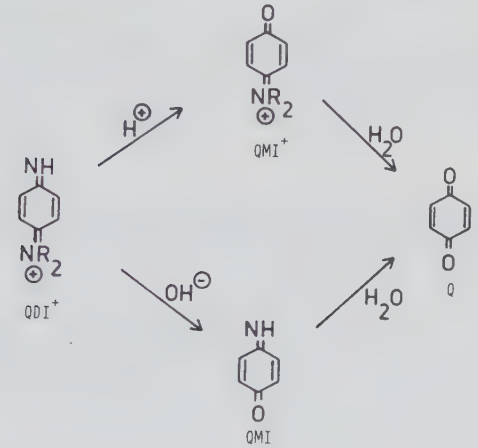
-------- N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DEPPD) / N,N-Diethyl-p-chinondiimin (DEQDI)

- - - - - N,N-Diethyl-p-aminophenol (DEPAP) / N,N-Diethyl-p-chinonmonoimin (DEQMI)

II.1.5. Deaminierungsreaktionen

Bei der schon angesprochenen Deaminierungsreaktion sind zwei Typen zu unterscheiden, die auch zu unterschiedlichen Zwischenprodukten führen /23,27,28,34/. Zum einen die alkalische Deaminierung, die sowohl bei den p-Chinondiiminen als auch bei den p-Chinonmonoiminen in einem pH-Bereich größer pH 6 eine wichtige Rolle spielt, zum anderen die saure Deaminierung, die sich speziell bei den unsymmetrisch substituierten p-Chinondiiminen bei pH-Werten kleiner pH 5 bemerkbar

macht. Die unterschiedlichen Reaktionswege sind in Schema 2 dargestellt. Abb. 4 zeigt den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k_d für verschiedene Substanzen in Abhängigkeit vom pH-Wert.



Schema 2 Saure und alkalische Deaminierung am Beispiel eines unsymmetrisch substituierten Chinondiimins

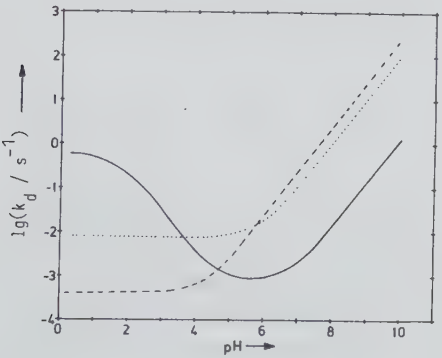


Abb. 4 pH-Abhängigkeit der Deaminierungskonstanten k_d für
- - - - N,N,N',N'-Tetramethyl-p-chinondiimin
——— N,N-Diethyl-p-chinondiimin
····· N,N-Diethyl-p-chinonmonoimin

II.2. Brom

II.2.1. Gleichgewichte in wäßriger Lösung

Die Zusammensetzung einer wäßrigen Bromlösung wird durch die folgenden Gleichgewichte bestimmt:

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HOBr + H^+ + Br^- \qquad (15a)$$

$$\text{mit } K_6 = [HOBr][H^+][Br^-]/[Br_2] = 6{,}9 \cdot 10^{-9}\ M^2 \text{ /56/} \qquad (15b)$$

$$Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^- \qquad (16a)$$

$$\text{mit } K_7 = [Br_3^-]/[Br_2][Br^-] = 17\ M^{-1} \text{ /55/} \qquad (16b)$$

$$BrO^- + H^+ \rightleftharpoons HOBr \qquad (17a)$$

$$\text{mit } K_8 = [HOBr]/[BrO^-][Br^-] = 5 \cdot 10^8\ M^{-1} \text{ /55/} \qquad (17b)$$

R. P. Bell und E. Gelles /57/ konnten zeigen, daß Teilchen wie Br^+ und H_2OBr^+ in wäßriger Lösung keine Rolle spielen. Die Lösungen sind jedoch instabil und bilden BrO_3^- /58,59/. Im wesentlichen sind hierfür zwei Reaktionen verantwortlich:

$$2HOBr + OBr^- \longrightarrow BrO_3^- + 2H^+ + 2Br^- \qquad (18)$$

und

$$2OBr^- + HOBr \longrightarrow BrO_3^- + H^+ + 2Br^- \qquad (19)$$

Die Bildung von BrO_3^- erfolgt in einem pH-Bereich von pH 6 - 11. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden von P. Cettou, P. M. Robertson und N. Ibl /59/ ermittelt, wobei die Autoren zeigen konnten, daß in erster Näherung nur Reaktion (18) für die Bildung von BrO_3^- verantwortlich ist. Die Geschwindigkeitskonstante besitzt einen Wert von 4,5 $M^{-2}s^{-1}$. Die Reaktion ist also so langsam, daß sie nicht berücksichtigt werden muß. Im Rahmen dieser Arbeit sind deshalb lediglich die Gleichungen (15a) - (17b) von Bedeutung.

Die Bildung des Br_3^--Ions nach Gleichung (16a) S. 14 erfolgt, wie neuere Messungen zeigen, nahezu diffusionskontrolliert /80/. Für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion ergibt sich ein Wert von $5 \cdot 10^7$ s^{-1} /81/. Man darf also davon ausgehen, daß das Gleichgewicht immer eingestellt ist. Da, wie im folgenden noch gezeigt wird, aufgrund der gewählten Reaktionsbedingungen die Bildung des Br_3^--Ions kaum eine Rolle spielt, soll in diesem Rahmen auf diese Reaktion nicht näher eingegangen werden.

Der Wert für die Gleichgewichtskonstante K_6 (Gleichung (15b) S. 14) wurde von H. A. Liebhafsky /60/ ermittelt, während es M. Eigen und K. Kustin /56/ mit Hilfe der Temperatursprungmethode gelang, zusätzlich noch die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion zu bestimmen. Der von den Autoren aufgrund ihrer Messungen vorgeschlagene Mechanismus für Reaktion (15a) S. 14 ist im folgenden dargestellt.

$$Br_2 + H_2O \underset{k_{-61}}{\overset{k_{61}}{\rightleftharpoons}} Br_2OH^- + H^+ \qquad (20)$$

$$Br_2OH^- \underset{k_{-62}}{\overset{k_{62}}{\rightleftharpoons}} HOBr + Br^- \qquad (21)$$

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 1 S. 16 zusammengefaßt. Der Messung direkt zugänglich sind die Werte von k_{61} und $k_{-61} \cdot k_{-62}/k_{62}$. Letztgenannter Ausdruck stellt die Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion nach Gleichung (15a) dar. Die Werte für k_{-61}, k_{62} und k_{-62} wurden abgeschätzt.

Tab. 1 Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse des Broms /56/ (vgl. Gleichungen (20) und (21) S. 15)

k_{61}	$1{,}1 \cdot 10^{2}\ s^{-1}$
$k_{-61} \cdot k_{-62}/k_{62}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}\ M^{-2}s^{-1}$
k_{-61}	$2 \cdot 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$
k_{62}	$5 \cdot 10^{9}\ s^{-1}$
k_{-62}	$5 \cdot 10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$

II.2.2. Berechnung der Konzentrationen von Br_2, Br_3^-, HOBr, OBr^- und Br^- in Abhängigkeit von pH-Wert und Umsatz

Im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Oxidationsreaktionen ist es nötig, die Konzentrationen der Spezies Br_2, HOBr, Br_3^- und BrO^- in Abhängigkeit von den eingesetzten Konzentrationen an Brom, Bromid und H^+-Ionen zu kennen. Dazu müssen die Gleichungen (15b), (16b) und (17b) S. 14 unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen gelöst werden. Man erhält eine kubische Gleichung für die Bromid-Konzentration mit deren Hilfe dann alle anderen Konzentrationen errechnet werden können (siehe Anhang S. 129). Zur Lösung der kubischen Gleichung wurde ein Rechenprogramm geschrieben, das durch Iteration den Nulldurchgang der Funktion und damit die Bromidkonzentration ermittelt (siehe auch /89/). In Abb. 5 S. 17 sind die so berechneten Konzentrationen in % für drei verschiedene Gesamtkonzentrationen an Brom gegen den pH-Wert aufgetragen.

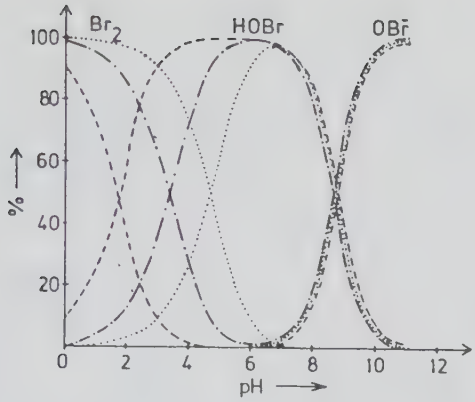


Abb. 5 Prozentualer Anteil von Br_2, HOBr und OBr^- (Br_3^- ist vernachlässigbar) bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert (vgl. Gleichung (15a), (16a) und (17a) S. 14)

..... $1 \cdot 10^{-3}$ M
—·—·— $5 \cdot 10^{-5}$ M
– – – – – $1 \cdot 10^{-6}$ M

Das Programm ermöglicht außerdem die Berechnung der Konzentrationen von Br_2, HOBr, Br_3^- und BrO^- in Abhängigkeit vom Umsatz für den Fall, daß durch eine Oxidationsreaktion Brom verbraucht wird. In Abb. 6 S. 18 ist der Molenbruch der einzelnen Spezies gegen den Umsatz α für einen bestimmten pH-Wert aufgetragen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß bei Ausgangskonzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ M und $1 \cdot 10^{-6}$ M die Br_3^--Konzentration sowohl über den gesamten pH-Bereich als auch während des Reaktionsverlaufs vernachlässigt werden kann.

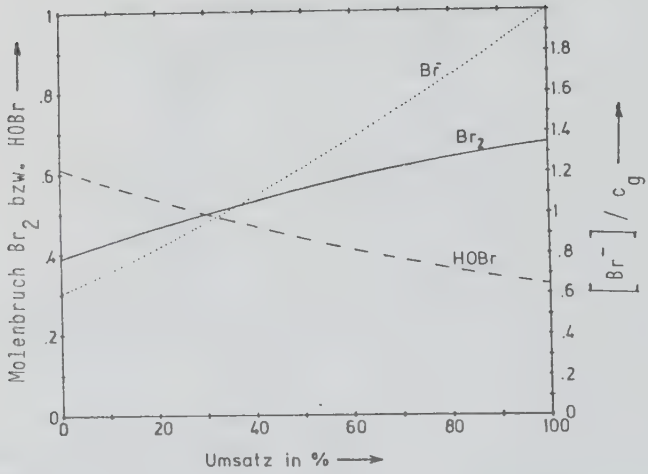


Abb. 6 Molenbruch von Br_2, HOBr und Br^- in Abhängigkeit vom Umsatz α bei einer Gesamtkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M und pH 4

II.2.3. Das Redoxpotential wäßriger Bromlösungen

Für die Untersuchung der Redoxreaktionen ist es außerdem von Interesse, die Änderung der Potentiale des Oxidationsmittels in Abhängigkeit von pH-Wert und Umsatz zu kennen. Zur Berechnung der Potentiale benötigt man die folgenden drei Gleichungen /61/:

$$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^- \qquad (22a)$$

$$E = 1{,}087 + 0{,}0295 \lg([Br_2]/[Br^-]^2) \qquad (22b)$$

$$Br^- + H_2O \rightleftharpoons HOBr + H^+ + 2e^- \qquad (23a)$$

$$E = 1{,}331 - 0{,}0295pH + 0{,}0295 \lg([HOBr]/[Br^-]) \qquad (23b)$$

$$Br^- + H_2O \rightleftharpoons OBr^- + 2H^+ + 2e^- \qquad (24a)$$

$$E = 1{,}589 - 0{,}0591pH + 0{,}02951g(\left[OBr^-\right]/\left[Br^-\right]) \qquad (24b)$$

Bei Kenntnis der jeweiligen Konzentrationen können somit die Potentiale berechnet werden. In Abb. 7 ist der Potentialverlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

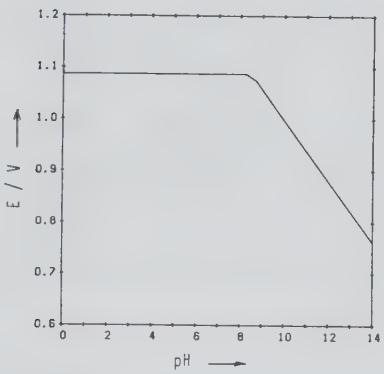


Abb. 7 pH-Abhängigkeit des Standardredoxpotentials einer wäßrigen Bromlösung (gegen NHE), berechnet nach den Gleichungen (22b), (23b) S. 18 und (24b)

Vergleicht man den errechneten Potentialverlauf der wäßrigen Bromlösung mit den Standardpotentialen der p-Phenylendiamine und p-Aminophenole (Abb. 3 S. 12), so erkennt man, daß das Redoxpotential des Broms in jedem Fall ausreicht, um die genannten Substanzklassen quantitativ zu oxidieren.

III. Untersuchung von Stöchiometrie und Reaktionsprodukten der Oxidation der p-Phenylendiamine und p-Aminophenole mit Brom

III.1. Aufnahme der zeitaufgelösten Spektren der einzelnen Verbindungen bei der Umsetzung mit Brom

Um Informationen über den Ablauf einer Reaktion zu erhalten, ist es sehr nützlich, zeitabhängige Spektren aufzunehmen, um zum einen auftretende Stoffe zu identifizieren, zum anderen die Wellenlängen zu bestimmen, bei denen die einzelnen Verbindungen kinetisch verfolgt werden können. Die zeitaufgelösten Spektren vermitteln ferner einen guten Überblick über das gesamte Reaktionsgeschehen, wobei meist schon Aussagen über den Mechanismus der Reaktion gemacht werden können (z.B. das Auftreten eines isosbestischen Punktes). Hinreichend langsame Reaktionen können problemlos mit einem herkömmlichen Spektralphotometer verfolgt werden. Die Aufnahme kinetischer Spektren schneller Reaktionen ist so jedoch nicht mehr möglich. Aus diesem Grund wurde ein Detektionssystem entwickelt, das die Aufzeichnung von bis zu 16 Spektren eines Spektralbereichs zwischen 250 und 560 nm sowie zwischen 440 und 750 nm in Zeitabständen von bis zu 2,6 ms ermöglicht /40/ (siehe auch Kapitel V.1.4.)

Die Abb. 8 und 9 S. 21 zeigen die kinetischen Spektren, die man bei der Oxidation von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin und N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin mit Brom erhält. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen beobachtet man jeweils nur eine Bande bei 315 bzw. 325 nm, die auch bei der Oxidation mit $K_2S_2O_8$ auftritt und dem Chinondiimin der jeweiligen Substanz zugeordnet werden kann /48/.

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen beobachtet man im Gegensatz dazu bei der Oxidation des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins mit Brom eine zusätzliche Bande (Abb. 10 S. 22), die im Vergleich zur Bandenlage des erwarteten Chinondiimins (285 nm, vgl. Abb. 63 S. 121) um etwa 50 nm rotverschoben ist und bei keinem der bisher verwendeten Oxidationsmittel zu sehen ist. Diese Bande tritt nur zu Anfang der Reaktion auf und verschwindet dann zugunsten einer Bande bei 287 nm, die entweder dem Chinondiimin oder dem Chinonmonoimin zugeordnet werden kann.

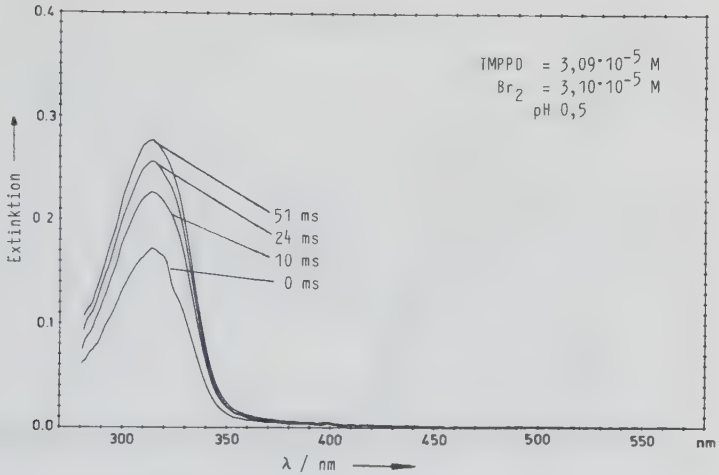


Abb. 8 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPPD) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

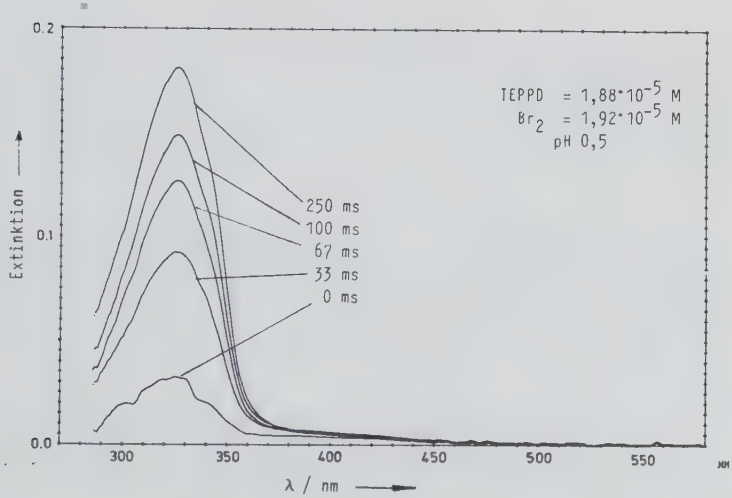


Abb. 9 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin (TEPPD) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

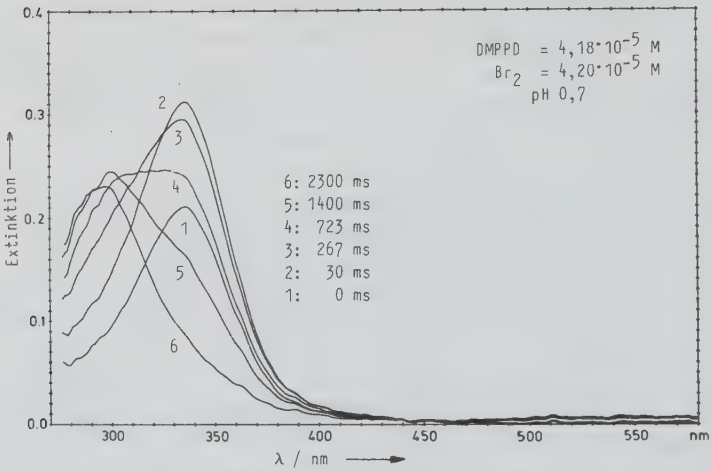


Abb. 10 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (DMPPD) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

Analog liegen die Verhältnisse bei der Oxidation von N,N-Diethyl-p-phenylendiamin mit Brom. Nur sind hier die auftretenden Banden im Vergleich zu denen des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins um weitere 5 nm rotverschoben.

In diesem Zusammenhang ist es jedoch bemerkenswert, daß bei der Verwendung eines mehr als zweifachen Brom-Überschusses im Vergleich zum eingesetzten p-Phenylendiamin nur noch die um 50 nm rotverschobene Bande beobachtet werden kann (Abb. 11 und 12 S. 23).

Bei den p-Aminophenolen findet man ähnliches. Hier beobachtet man im Fall des N,N-Dimethyl-, des N,N-Diethyl- und des N-Methyl-p-aminophenols (Abb. 13,14,15 S. 24 und 25) die bisher schon mit anderen Oxidationsmitteln gefundenen Bandenlagen (vgl Abb. 65 und 66 S. 122 und 123), während beim unsubstituierten p-Aminophenol (Abb. 16 S. 25) eine Bande auftritt, die im Vergleich zu der normalerweise gefundenen /2/ ebenfalls um 50 nm rotverschoben ist.

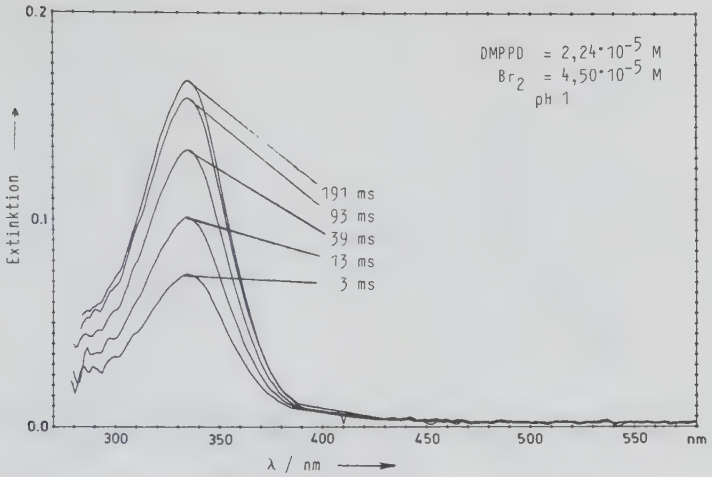


Abb. 11 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (DMPPD) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

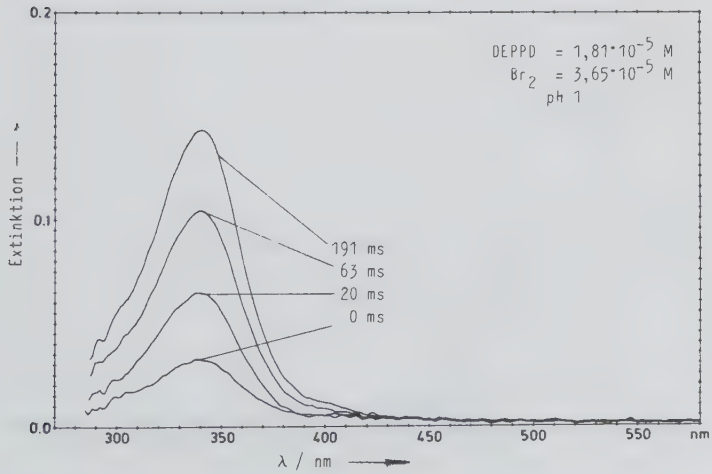


Abb. 12 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DEPPD) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

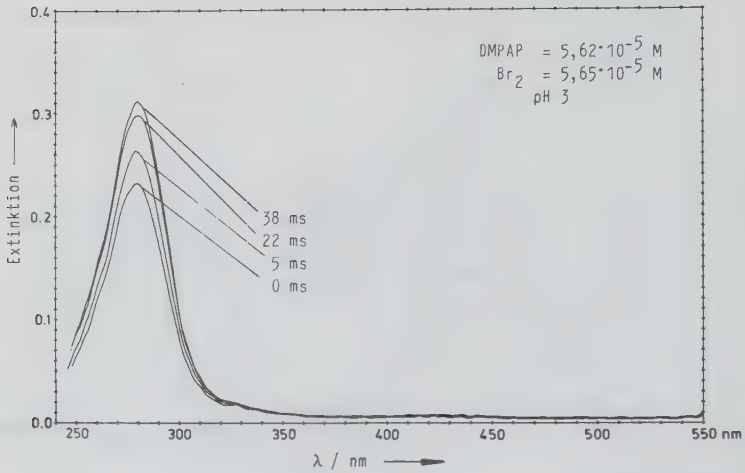


Abb. 13 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N-Dimethyl-p-aminophenol (DMPAP) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

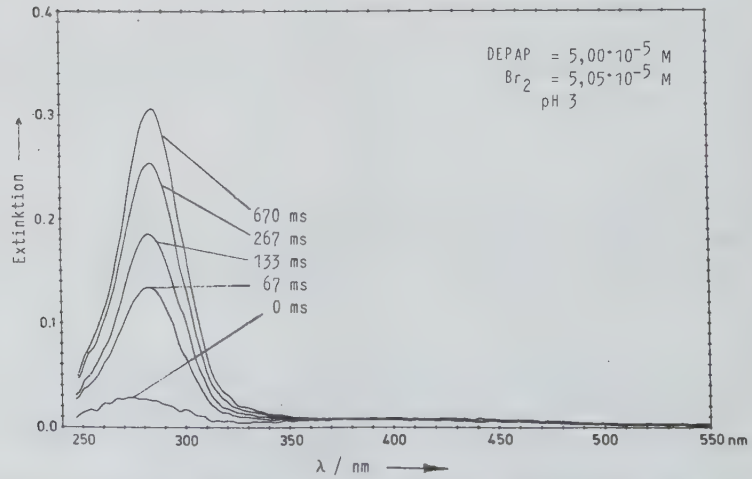


Abb. 14 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N-Diethyl-p-aminophenol (DEPAP) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

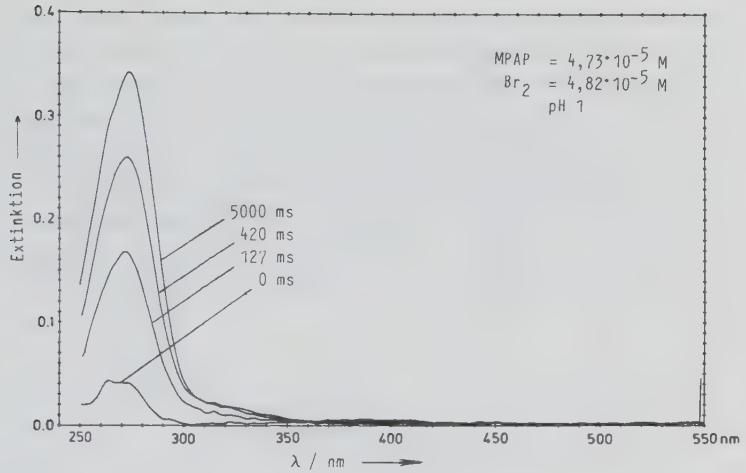


Abb. 15 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N-Methyl-p-aminophenol (MPAP) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

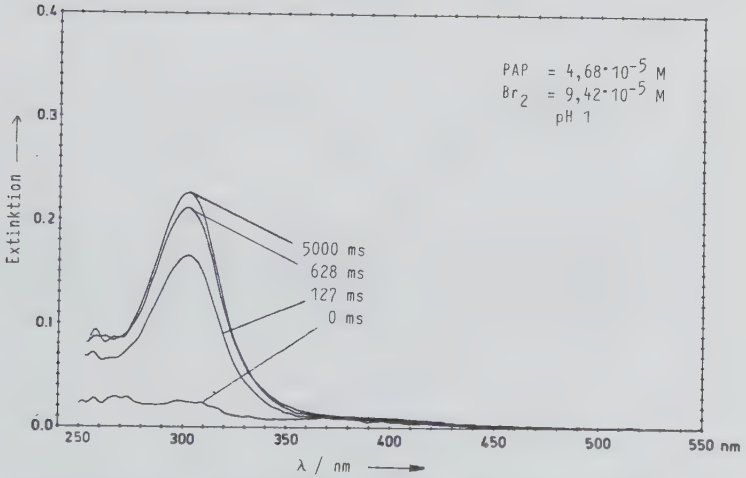


Abb. 16 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von p-Aminophenol (PAP) mit Brom, Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

Um Informationen über die Stöchiometrie der Umsetzung mit Brom zu erhalten, wurden die einzelnen Substanzen mit verschiedenen Mengen Brom umgesetzt und die Maximalextinktion der auftretenden Banden ermittelt. Die Variation der Bromkonzentration erfolgte bei diesen Messungen mit der in Kap. V.1.3. beschriebene Verdünnungsapparatur. Vermessen wurden jeweils die Banden der Chinondiimine und Chinonmonoimine, bzw. die um 50 nm rotverschobenen Banden, die bei der Oxidation von N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamin bzw. dem unsubstituierten p-Aminophenol auftreten. In Abb. 17 und Abb. 18 S. 27 sind die Meßergebnisse für die p-Phenylendiamine und p-Aminophenole dargestellt.

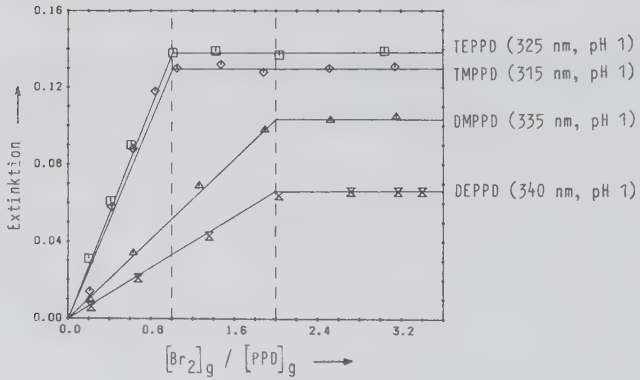


Abb. 17 Extinktion der bei der Oxidation mit Brom auftretenden Banden der p-Phenylendiamine für verschiedene PPD / Br_2-Verhältnisse, wobei die p-Phenylendiamin-Konzentration (siehe Tab 23 S. 128) konstant gehalten wurde, Schichtdicke 3 mm

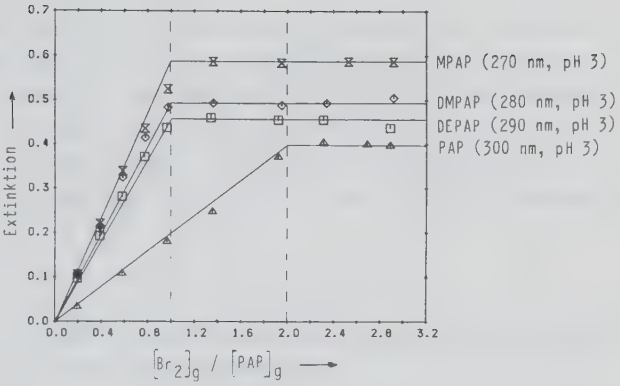


Abb. 18 Extinktion der bei der Oxidation mit Brom auftretenden Banden der p-Aminophenole für verschiedene PAP / Br_2-Verhältnisse, wobei die p-Aminophenol-Konzentration (siehe Tab 23 S. 128) konstant gehalten wurde, Schichtdicke 3 mm

Wie schon angedeutet, unterscheiden sich die Substanzen, deren kinetisches Spektrum eine um 50 nm rotverschobene Bande zeigt, von den übrigen Verbindungen. Bei den tetraalkylierten p-Phenylendiamine erreicht man die Maximalextinktion, wenn gleiche Mengen p-Phenylendiamin und Brom umgesetzt werden. Dies darf man auch erwarten, da, um das p-Phenylendiamin zum Chinondiimin zu oxidieren, zwei Elektronen abgegeben werden müssen, die vom Brom übernommen werden. Bei den dialkylierten Substanzen dagegen werden pro p-Phenylendiaminmolekül zwei Brommoleküle benötigt, damit die rotverschobene Bande, die dann ausschließlich zu beobachten ist (vgl. Abb. 11 S. 23), die Maximalextinktion erreicht. Ähnliches findet man bei den p-Aminophenolen. Auch hier ergibt sich für das unsubstituierten p-Aminophenol, das die Rotverschiebung zeigt, eine 1:2-Stöchiometrie.

Geht man davon aus, daß die Banden, bei denen die Maximalextinktion ermittelt wurde, bestimmten Verbindungen zugeordnet werden können, wie dies bei den tetraalkylierten p-Phenylendiaminen bzw. den dialkylierten p-Aminophenolen der Fall ist (Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine), so läßt sich bei Kenntnis der Ausgangskonzentrationen der entsprechenden Verbindungen und der Schichtdicke der Meßzelle der Extinktionskoeffizient nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnen. In Tab. 23 S. 128 (Anhang) sind die zur Berechnung nötigen Werte und die daraus resultierenden Extinktionskoeffizienten der einzelnen Substanzen zusammengestellt.

III.2. Untersuchung der Reaktionsprodukte mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie

Die Messungen hatten zum Ziel, das elektrochemische Verhalten der bei der Oxidation mit Brom entstehenden Reaktionsprodukte mit dem der Substanzen zu vergleichen, die durch Oxidation der reduzierten Verbindungen an der Elektrode erzeugt werden. Da von der Umsetzung mit Brom bis zur Messung etwa 10 Sekunden verstreichen, ist es erforderlich, Substanzen zu wählen, deren Reaktionsprodukte hinreichend stabil sind. Die Endprodukte der Verbindungen, die mit Brom eine 1:2-Stöchiometrie aufweisen, erfüllen diese Bedingung. Stellvertretend für diese Verbindungsklasse wurde das N,N-Diethyl-p-phenylendiamin eingesetzt. Aus Substanzen, bei denen man mit Brom eine 1:1-Stöchiometrie findet, entstehen, wie die kinetischen Spektren zeigen, die schon bekannten Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine, wobei nur Letztgenannte die geforderte Stabilität aufweisen /28/. Aus diesem Grund wurde für diese Experimente das N,N-Diethyl-p-aminophenol verwendet, das bei der Oxidation das N,N-Diethyl-chinonmonoimin liefert.

Für die Messungen wurde der Auslauf der Strömungsapparatur mit der elektrochemischen Meßzelle verbunden (vgl. Kap. V.1.5.). An die Strömungsapparatur wurden insgesamt sechs Kolben angeschlossen (Abb. 19 S. 29), von denen jeweils vier zusammen verwendet wurden.

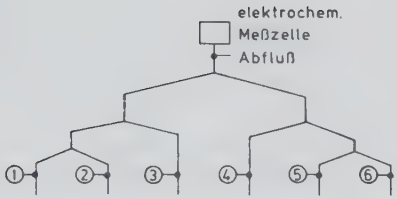


Abb. 19 Schematische Darstellung der Strömungsapparatur und daran angeschlossene Vorratskolben

1	2	3	4	5	6
Puffer	Brom	H_2O	PPD/PAP	Puffer	H_2O

Im wesentlichen waren zwei Kolbenkombinationen für die Experimente von Bedeutung.

a) Verwendung der Kolben 1, 3, 4 und 5.

Diese Kombination erlaubt das p-Phenylendiamin bzw. p-Aminophenol in die Meßzelle zu schieben. Auf diese Weise kann die reduzierte Verbindung an der Elektrode oxidiert werden. Voraussetzung hierfür ist, daß das Startpotential negativer als das Umkehrpotential ist.

b) Verwendung der Kolben 1, 2, 4 und 5.

In diesem Fall wird das p-Phenylendiamin bzw. p-Aminophenol zunächst in der Strömungsapparatur mit Brom zur Reaktion gebracht. Da die Entfernung zwischen letzter Mischkammer und elektrochemischer Meßzelle etwa

10 cm beträgt, wird die Meßzelle wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung mit einer Lösung gefüllt, die nur noch die Oxidationsprodukte der p-Phenylendiamine bzw. p-Aminophenole enthält. Die Konzentrationsverhältnisse wurden dabei so gewählt, daß sie der für die jeweilige Substanz gefundenen Stöchiometrie entsprach. Bei diesem Experiment muß natürlich im Vergleich zu Punkt a) Start- und Umkehrpotential vertauscht werden, da ja bereits die oxidierten Verbindungen vorliegen.

III.2.1. Untersuchung des N,N-Diethyl-p-aminophenols

Zunächst wurden zyklische Voltamogramme mit der in Punkt a) des vorangegangenen Abschnitts beschriebenen Spritzenkombination für verschiedene Potentialvorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Die erhaltenen Meßkurven sind in Abb. 20 dargestellt. Start- und Umkehrpotential liegen bei -200 bzw. 600 mV gegen SCE.

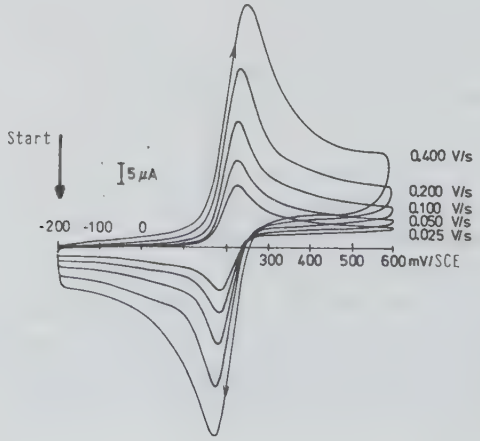


Abb. 20 Zyklisches Voltamogramm von $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ M N,N-Diethyl-p-aminophenol bei pH 5,61, aufgenommen mit einer Goldelektrode (Vorbehandlung der Elektrode siehe Abschnitt V.1.5. S. 117)

Man beobachtet bei dem eingestellten pH-Wert von 5,61 lediglich einen Oxidations- und Reduktionspeak, da die Potentiale für den ersten und zweiten Elektronenschritt (Gleichung (1b) S. 5) nicht genügend weit auseinander liegen. Die Reaktion ist quasi-reversibel, da eine deutliche Potentialverschiebung mit wachsender Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs zu beobachten ist. Aus diesem Grund kann die Elektrodenreaktionswertigkeit nicht aus der Peakpotentialdifferenz ermittelt werden, da der Zusammenhang $\Delta E_p = 0{,}058/n$ nur für reversible Elektrodenreaktionen gilt. Die Kurven entsprechen wohl sicher einem $2e^-$-Schritt (vgl. auch /64/).

Verwendet man die Spritzenkombination, die in Punkt b) S. 29 beschrieben ist, so wird das N,N-Diethyl-p-aminophenol durch Brom zum Chinonmonoimin aufoxidiert. Die mit dieser Lösung erhaltenen zyklischen Voltamogramme zeigt Abb. 21 S. 32. Wie schon angedeutet, liegt das Startpotential im Gegensatz zu der in Abb. 20 S. 30 dargestellten Messung bei 600 mV, das Umkehrpotential bei -200 mV gegen SCE.

Da das Chinonmonoimin auch entsteht, wenn man das N,N-Diethyl-p-aminophenol an der Elektrode oxidiert /63/, sollten die zyklischen Voltamogramme, die man mit der Spritzenkombination 1,2,4 und 5 erhält (Abb. 21 S. 32), denen gleichen, die man bei Einsatz der reduzierten Verbindung (Abb. 20 S. 30) beobachtet. Man findet tatsächlich eine gute Übereinstimmung der Meßkurven. Lediglich das Mittelwertpotential liegt aufgrund seiner pH-Abhängigkeit (vgl. Abb. 3 S. 12) im Vergleich zu den Kurven in Abb. 21 S. 32 um etwa 7 mV höher, da sich die Messungen im pH-Wert geringfügig unterscheiden.

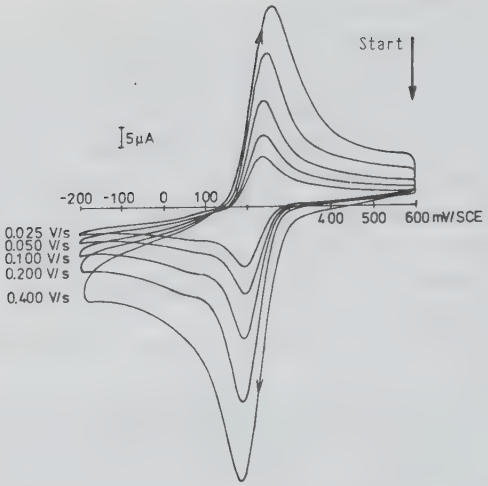


Abb. 21 Zyklisches Voltamogramm von $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ M N,N-Diethyl-p-aminophenol umgesetzt mit $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ M Brom bei pH 5,35, aufgenommen mit einer Goldelektrode (Vorbehandlung der Elektrode siehe Abschnitt V.1.5. S. 117)

III.2.2. Untersuchung des N,N-Diethyl-p-phenylendiamins

Das N,N-Diethyl-p-phenylendiamin gehört zu der Gruppe von Substanzen, die mit Brom eine 1:2-Stöchiometrie aufweisen. Beim Endprodukt dieser Umsetzung handelt es sich nicht, wie die kinetischen Spektren zeigen, um das Chinondiimin, sondern um eine Spezies, die offensichtlich zwei Brommoleküle verbraucht, d.h. möglicherweise in einer noch höheren "Oxidationsstufe" vorliegt. Die zyklischen Voltamogramme sollten zeigen, ob diese Verbindung überhaupt elektrochemisch reduzierbar ist, und, wenn dies der Fall ist, ob reversibles oder irreversibles Verhalten vorliegt.

Analog zu Abschnitt III.2.1. erhält man ausgehend vom N,N-Diethyl-p-phenylendiamin die in Abb. 22 S. 33 dargestellten zyklischen Voltamogramme. Abb. 23 S. 33 zeigt diejenigen, die man beobachtet, wenn das N,N-Diethyl-p-phenylendiamin vorher mit Brom umgesetzt wurde.

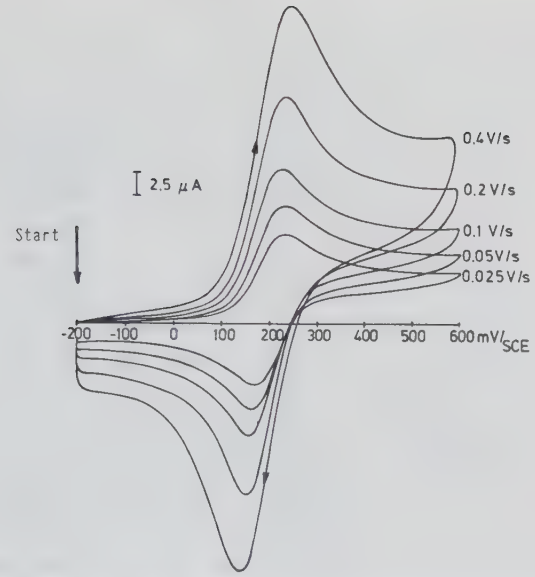


Abb. 22 Zyklisches Voltamogramm von $9{,}74 \cdot 10^{-4}$ M N,N-Diethyl-p-phenylendiamin bei pH 5,53, aufgenommen mit einer Goldelektrode (Vorbehandlung der Elektrode siehe Abschnitt V.1.5. S. 117)

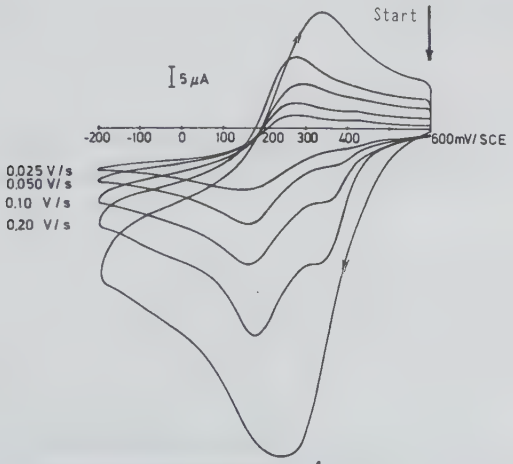
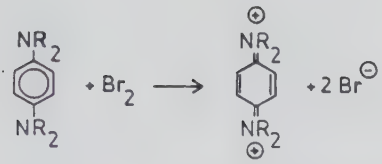


Abb. 23 Zyklisches Voltamogramm von $9{,}74 \cdot 10^{-4}$ M N,N-Diethyl-p-phenylendiamin umgesetzt mit $1{,}95 \cdot 10^{-3}$ M Brom bei pH 5,20, aufgenommen mit einer Goldelektrode (Vorbehandlung der Elektrode siehe Abschnitt V.1.5. S. 117)

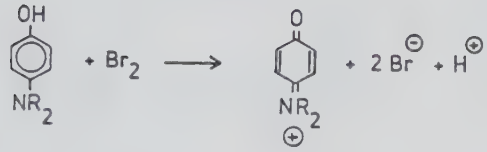
Die zyklischen Voltamogramme in Abb. 22 S. 33 weisen, wie dies auch beim N,N-Diethyl-p-aminophenol (Abb. 20 S. 30) der Fall ist, die Kennzeichen einer im elektrochemischen Sinne quasi-reversiblen Reaktion auf (vgl. auch /64/). Wie im Fall des N,N-Diethyl-p-aminophenols beobachtet man ebenfalls nur einen Oxidations- und einen Reduktionspeak, die jeweils einem $2e^-$-Schritt entsprechen. Die in Abb. 23 S. 33 dargestellten Kurven weichen davon deutlich ab. Man beobachtet zwei Reduktionspeaks, deren Lage sich mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit ändert. Vergleicht man die Kurve mit der größten Potentialvorschubgeschwindigkeit, so erkennt man, daß der Reduktionsstrom in Abb. 23 S. 33 wesentlich größer ist als der Reduktionsstrom in Abb. 22 S. 33 (man beachte die unterschiedliche Skalierung der Y-Achse in beiden Abbildungen). Die zyklischen Voltamogramme zeigen also die Kennzeichen einer im elektrochemischen Sinne irreversiblen Reaktion. Da der Strom, der bei der Oxidation von N,N-Diethyl-p-phenylendiamin fließt, einem $2e^-$- Schritt entspricht, darf man annehmen, daß im anderen Fall vier Elektronen übertragen werden. Bei dem Endprodukt, das bei der Umsetzung von N,N-Diethyl-p-phenylendiamin mit Brom entsteht, handelt es sich also um eine Verbindung, die tatsächlich eine höhere "Oxidationsstufe" im Vergleich zum entsprechenden Chinondiimin darstellt und die durch Oxidation an der Elektrode nicht erzeugt werden kann.

III.3. Diskussion der bisherigen Meßergebnisse und Formulierung eines möglichen Reaktionsmechanismus

Alle bisher vorliegenden Meßergebnisse zeigen deutlich, daß die Reaktion der angesprochenen Substanzklassen mit Brom offensichtlich nach zwei unterschiedlichen Mechanismen erfolgt. Bei einem Teil der Verbindungen bilden sich, wie schon mehrmals erwähnt, die bereits bisher bekannten Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine. Dies bestätigen nicht nur die kinetischen Spektren, sondern auch die elektrochemischen Messungen. Auch die gefundene 1:1-Stöchiometrie deutet darauf hin.



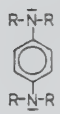
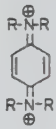
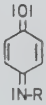
PPD QDI^{2+} (25)



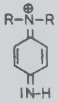
PAP QMI^{+} (26)

Bei der Verwendung von Jod als Oxidationsmittel reagieren alle die hier aufgeführten Verbindungen ausschließlich nach diesem Reaktionsmechanismus, falls das Redoxpotential des Jods ausreicht, um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten /37/. In Tab. 2 S. 36 sind die reduzierten und oxidierten Formen der untersuchten Verbindungen, die mit Brom nach diesem Mechanismus reagieren, zusammengestellt, in Tab. 3 S. 36 zum Vergleich diejenigen, die ein davon abweichendes Reaktionsverhalten zeigen.

Tab. 2 Zusammenstellung der Substanzen, die mit Brom Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine bilden

Subst. Abk.	reduzierte Form	oxidierte Form	Subst. Abk.
TMPPD R=Me TEPPD R=Et			$TMQDI^{2+}$ $TEQDI^{2+}$
DMPAP R=Me DEPAP R=Et			$DMQMI^{+}$ $DEQMI^{+}$
MPAP R=Me			MQMI

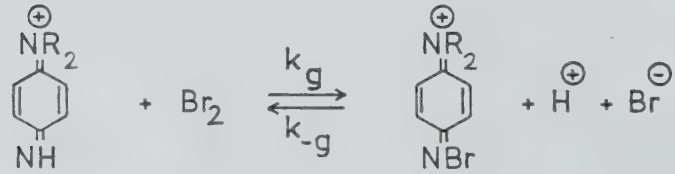
Tab. 3 Zusammenstellung der Substanzen, die mit Brom keine Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine bilden

Subst. Abk.	reduzierte Form	oxidierte Form	Subst. Abk.
DMPPD R=Me DEPPD R=Et			$DMQDI^{+}$ $DEQDI^{+}$
PAP R=H			QMI

Die drei in Tab. 3 S. 36 dargestellten Verbindungen zeigen dagegen ein völlig anderes Verhalten. Es tritt eine Verbindung auf, deren Spektrum bei keinem der bisher verwendeten Oxidationsmittel zu beobachten ist. Darauf wurde schon von M. Borchardt hingewiesen /37,38/. Wie Abb. 10 S. 22 zeigt, entsteht diese neu auftretende Bande bei einem äquimolaren Umsatz des p-Phenylendiamins mit Brom, verschwindet dann aber zugunsten einer Bande, die dem Chinondiimin zugeordnet werden kann. M. Borchardt /38/ schloß daraus, daß es sich bei der intermediär entstehenden Verbindung um einen ϵ-Komplex des Broms mit dem p-Phenylendiamin handelt. Schon in meiner Diplomarbeit /40/ wies ich darauf hin, daß der von M. Borchardt /38/ vorgeschlagene Mechanismus nicht stimmen kann, da der Extinktionskoeffizient für einen solchen ϵ-Komplex sicher wesentlich kleiner sein müßte. Auch die Tatsache, daß nur noch die um 50 nm rotverschobene Bande zu beobachten ist, wenn man das p-Phenylendiamin mit Brom in einem Verhältnis 1:2 umsetzt (vgl. Abschnitt III.1.), kann nicht mit einem derartigen Komplex erklärt werden, da auch in diesem Fall die Bande völlig verschwinden müßte.

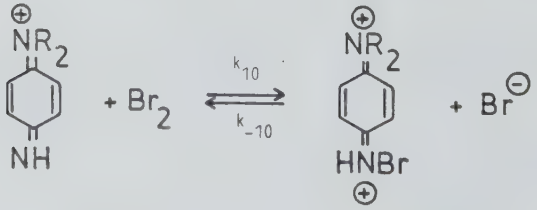
Die gefundenen Extinktionskoeffizienten, die Bandenlage und die Stöchiometrie mit Brom weisen eher darauf hin, daß die entstehenden Verbindungen chinoiden Charakter besitzen, sich also ausgehend von den Chinondiiminen bzw. Chinonmonoiminen bilden. Vergleicht man die in Tab. 2 und 3 S. 36 dargestellten oxidierten Spezies miteinander, so stellt man fest, daß die Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine in Tab. 3 alle eine NH-Gruppe besitzen, während das bei den in Tab. 2 gezeigten nicht der Fall ist. Man darf also annehmen, daß die NH-Gruppe für das abweichende chemische Verhalten verantwortlich ist. Brom reagiert offensichtlich mit dem freien Elektronenpaar der NH-Gruppe. Dabei wird ein H^+- und Br^--Ion abgespaltet, und es bildet sich eine NBr-Verbindung (Chinon-bromimin). Diese Reaktion kann direkt mit der Bildung des Hypobromits verglichen werden (Gleichung (15a) S. 14). Im einen Fall ist die von Brom angegriffene Base das Chinonimin, im anderen Fall ein Wassermolekül. Das chemische Verhalten der Chinon-bromimine sollte deshalb dem des Hypobromits ähneln. Aus diesem Grund darf man davon ausgehen, daß zwischen den Chinon-bromiminen und Brom ähnlich wie beim Hypobromit ein Gleichgewicht existiert, welches jedoch weitgehend auf der Seite der Chinon-bromimine liegt. Die Bildung eines ϵ-Komplexes des

freien Elektronenpaars der chinoiden Spezies mit Brom, wie in /40/ postuliert, kann ausgeschlossen werden, da dann bei der Oxidation von N-Methyl-p-aminophenol (siehe Tab. 2 S. 36) ebenfalls eine um 50 nm rotverschobene Bande auftreten müßte. Die Bildung des Chinon-bromimins aus Chinondiimin und Brom zeigt Gleichung (27).



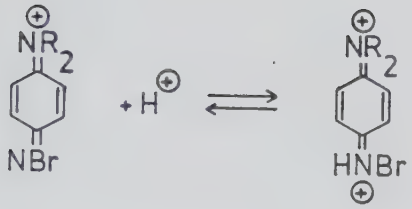
(27)

Gleichung (27) stellt, ähnlich wie Gleichung (15a) S. 14, die Gesamtreaktion dar. Diese besteht jedoch, wie später noch gezeigt wird (Abschnitt IV.3.3.), aus zwei Gleichgewichten, die im folgenden dargestellt sind.



(28a)

$$K_{10} = [QBrH^{2+}][Br^-]/[QDI^+][Br_2] \qquad (28b)$$



(29a)

$$\text{wobei } K'_3 = \left[QBrH^{2+}\right] / \left[QBr^{+}\right]\left[H^{+}\right] \qquad (29b)$$

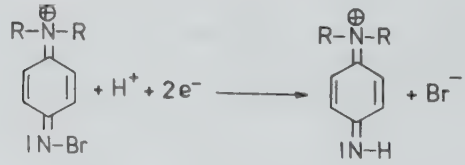
Die zu den Chinon-bromiminen analogen Chlorverbindungen sind eine schon lange bekannte Substanzklasse. Eine erste Vorschrift für die Herstellung von 1,4-Benzochinon-(chlorimin) stammt von A. Hirsch /65/. Inzwischen sind eine Vielzahl von Chinon-chloriminen synthetisiert worden /66-70/. Ihre Bedeutung liegt vor allem darin, daß sie wertvolle Zwischenprodukte bei der Herstellung von Indophenolen und Indoanilinen darstellen, die anderweitig kaum zugänglich sind /65,71-73/. Dabei kuppeln die Chinon-chlorimine mit Phenolen bzw. aromatischen Aminen. Diese Reaktion ist auch von analytischem Interesse. So wird N-2,6-Trichlorbenzochinonimin zum Nachweis bestimmter Drogen und Phenolcarbonsäuren im menschlichen Urin /74,75/ und zur colorimetrischen Bestimmung von Cumarin in pflanzlichen Extrakten verwendet /76/. Die Herstellung der Chinon-chlorimine erfolgt meist durch Umsetzung der Aminophenole bzw. Phenylendiamine mit Chlorkalk, Natrium- oder Kalium-hypochlorit. Chinon-chlorimine sind in der Regel labile Verbindungen, die nur kurze Zeit aufbewahrt werden können.

Gleiches gilt auch für die Chinon-bromimine. Sie sind zwar bekannt /77-79/, aber eine bis jetzt wenig erschlossene Substanzklasse. Schon die Tatsache, daß in der Literatur keinerlei Ausbeuteangaben gemacht

werden, zeigt ihre große Instabilität. Die Herstellung erfolgt analog zu der der Chlor-Derivate.

Mit der Bildung von Chinon-bromiminen können die gefundenen Meßergebnisse durchaus gedeutet werden. Ausgehend vom entsprechenden p-Phenylendiamin bzw. p-Aminophenol benötigt man zwei Moleküle Brom, um das Chinon-bromimin zu erhalten, nämlich ein Brommolekül für die Oxidation der reduzierten Verbindung zum Chinondiimin bzw. Chinonmonoimin ($2e^-$-Schritt), ein zweites für die Substitution des Protons der NH-Gruppe (vgl. Gleichung (27) S. 38). Das stöchiometrische Verhalten bestätigt dies (vgl. Abschnitt III.1.).

Wie bereits angedeutet, sollte das chemische Verhalten der Chinon-bromimine dem des Hypobromits ähneln. In Analogie zu Gleichung (23a) S. 18 müßten sich dann auch die Chinon-bromimine unter Aufnahme zweier Elektronen und eines H^+-Ions zu den Chinoniminen und einem Bromid-Ion reduzieren lassen (30).

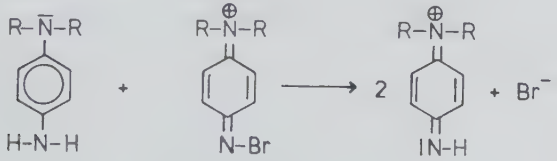


(30)

Die elektrochemischen Messungen bestätigen dieses Verhalten. Wie in Abschnitt III.2.2. ausgeführt, beobachtet man einen Reduktionsstrom (Abb. 23 S. 33), der auf eine Übertragung von vier Elektronen schließen läßt. Zwei Elektronen werden nach Gleichung (30) verbraucht und zwei für die Reduktion des dann entstandenen Chinondiimins. Anschließend wird beim Rücklauf das p-Phenylendiamin wieder zum Chinondiimin aufoxidiert. Die Irreversibilität der zyklischen Voltamogramme beruht darauf, daß das Chinon-bromimin nicht mehr gebildet wird, da dazu Bromid aufoxidiert und das entstandene Brom mit dem Chinondiimin

reagieren müßte. Innerhalb des überstrichenen Potentialbereichs ist es jedoch nicht möglich, Bromid zu Brom zu oxidieren.

Aufgrund dieser Überlegungen erschließt sich auch das Reaktionsverhalten, das man beobachtet, wenn N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin in äquimolaren Mengen mit Brom umgesetzt wird (Abb. 10 S. 22), und das M. Borchardt /38/ bewog, das Auftreten einer Zwischenverbindung zu postulieren. Man darf annehmen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Chinondiimins mit Brom (vgl. Gleichung (27) S. 38) wesentlich größer ist als die der vorgelagerten Oxidationsreaktion, die für die Entstehung des Chinondiimins verantwortlich ist. Dies bestätigt schon die Analyse der kinetischen Spektren. Zu Beginn der Reaktion tritt nur die Bande des Chinon-bromimins auf (Abb. 10 S. 22). Dies bedeutet, daß die Konzentration an Chinondiimin sehr klein bleiben muß. Ansonsten wäre ja eine entsprechende Bande zu beobachten. Dies hat zur Folge, daß bei einem äquimolaren Umsatz der Reaktanden aus der Hälfte des eingesetzten p-Phenylendiamins zunächst über die Stufe des Chinondiimins das Chinon-bromimin entsteht. Diese beiden Reaktionsschritte verbrauchen aber das gesamte zur Verfügung stehende Brom. Die Oxidation des restlichen p-Phenylendiamins durch das Chinon-bromimin liefert dann zwei Moleküle Chinondiimin (31). Da diese Reaktion verhältnismäßig langsam ist, beobachtet man natürlich je nach pH-Wert die schon in Abschnitt II.1.1. und II.1.5. angesprochenen Nebenreaktionen wie Symproportionierung und Deaminierung. Dies ist auch der Grund für den "unscharfen" isosbestischen Punkt in Abb. 10 S. 22.



(31)

IV. Kinetische Messungen

IV.1. Die Reaktion des N,N,N',N'-Tetramethyl- und N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins mit Brom

Da die beiden Substanzen sehr eng miteinander verwandt sind, zeigen sie auch bezüglich Reaktionsordnung, pH, Ionenstärke etc. die gleichen Abhängigkeiten. Diese werden im folgenden anhand des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins dargestellt. Falls sich die beiden Substanzen unterschiedlich verhalten, wird darauf gesondert hingewiesen.

Aufgrund der Tatsache, daß bei den gewählten Reaktionsbedingungen nur die Chinondiimine auftreten (vgl. Abschnitt III.3.), kann die Kinetik der Reaktion durch Aufzeichnung der Extinktionsänderung bei der Wellenlänge, bei der das entsprechende Chinondiimin absorbiert (Tab. 23 S. 128 Anhang), direkt verfolgt werden. Verwendet wurde hierzu das herkömmliche Detektionssystem, also Monochromator und Photomultiplier (vgl. Abschnitt V.1.4.)

a) Bestimmung der Reaktionsordnung

Variiert man bei konstantem pH-Wert die Brom- bzw. p-Phenylendiamin-Konzentration und trägt die Anfangsgeschwindigkeit $(dE/dt)_{t=0}$ der Chinondiimin-Bildung (vgl. Meßkurve Abb. 67 S. 125) gegen das Produkt der Startkonzentrationen von p-Phenylendiamin und Brom auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 24 S. 43).

Offensichtlich gilt:

$$(dE/dt)_{t=0} \sim [PPD]_g [Br_2]_g \qquad (32)$$

Die Reaktion ist also 1. Ordnung bezüglich Brom und p-Phenylendiamin.

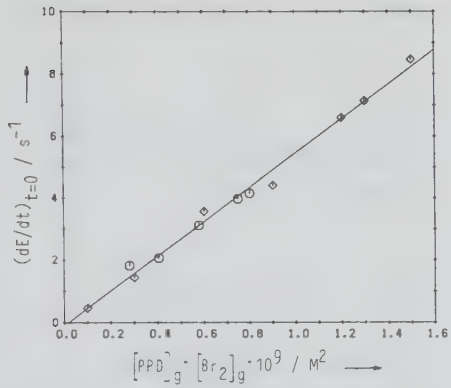
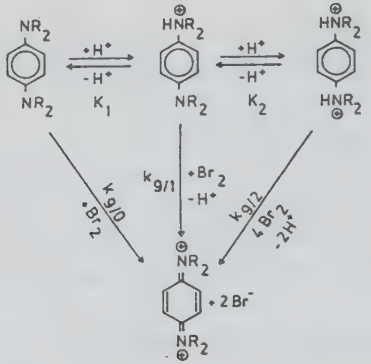


Abb. 24 Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Chinon-diimin-Bildung für verschiedene Anfangskonzentrationen von N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin und Brom
(Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, pH = 1, λ = 325 nm)
◇ $[PPD]_g = 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ M, $[Br_2]_g$ variiert
○ $[Br_2]_g = 2{,}85 \cdot 10^{-5}$ M, $[PPD]_g$ variiert

b) pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Aufgrund der bei den p-Phenylendiaminen vorliegenden Protonierungsgleichgewichte (vgl. Abschnitt II.1.2.) sind prinzipiell drei Reaktionswege denkbar, über die mit Brom die Chinondiimine gebildet werden könnten (Schema 3 S. 44). Falls sich die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten genügend voneinander unterscheiden, sollte die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert abhängen. Mit dem bekannten Extinktionskoeffizienten ε für das Chinondiimin (Tab. 23 S. 128), das unter den gewählten Reaktionsbedingungen ungestört verfolgt werden kann, und der Schichtdicke d läßt sich aus der beobachteten Anfangsgeschwindigkeit $(dE/dt)_{t=0}$ der Chinondiimin-Bildung bei verschiedenen pH-Werten und den Startkonzentrationen von Brom und p-Phenylendiamin nach Gleichung (33) eine beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{beob} errechnen.

$$(dE/dt)_{t=0}/\varepsilon d\,[PPD]_g\,[Br_2]_g=(d\,[QDI]/dt)_{t=0}/[PPD]_g\,[Br_2]_g=k_{beob} \quad (33)$$



Schema 3 Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins mit Brom

In Abb. 25 S. 45 ist der Logarithmus von k_{beob} gegen den pH-Wert aufgetragen. Wie man sieht, läßt sich die Reaktion im Fall des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins mit der Strömungsapparatur nur zwischen pH 0 und 2 verfolgen. Bei N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin liegt dieser Bereich zwischen pH 0 und 1,5. Vergleicht man Abb. 1 S. 9, so erkennt man, daß in diesem pH-Bereich das N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin ausschließlich einfach und zweifach protoniert vorliegt. Die unprotonierte Form spielt also bei der beobachteten Reaktion keine Rolle. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{9/0}$ ist deshalb in diesem Meßbereich nicht bestimmbar. Aufgrund der gefundenen pH-Abhängigkeit darf man jedoch annehmen, daß bei beiden Substanzen hauptsächlich die einfach protonierte Form mit Brom reagiert. Davon ausgehend ergibt sich mit Gleichung (11c) S. 9:

$$(d\,[QDI]/dt)_{t=0} = k_{9/1}\,[PPDH^+]\,[Br_2]_g =$$

$$= k_{9/1}\,[PPD]_g\,[Br_2]_g/(K_2[H^+]+1+1/K_1[H^+]) \quad (34)$$

Mit Gleichung (33) folgt daraus:

$$k_{beob} = k_{g/1}/(K_2[H^+]+1+1/K_1[H^+]) = k_{g/1}/P \qquad (35)$$

Für pH-Werte kleiner pK_2-1 gilt dann näherungsweise:

$$k_{beob} \approx k_{g/1}/K_2[H^+] \qquad (36)$$

bzw.

$$lg(k_{beob}) \approx lg(k_{g/1}/K_2) - lg([H^+]) = lg(k_{g/1}/K_2) + pH \qquad (37)$$

Falls diese Bedingungen erfüllt sind, sollte sich bei der Auftragung von $lg(k_{beob})$ gegen den pH-Wert nach Gleichung (37) eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben.

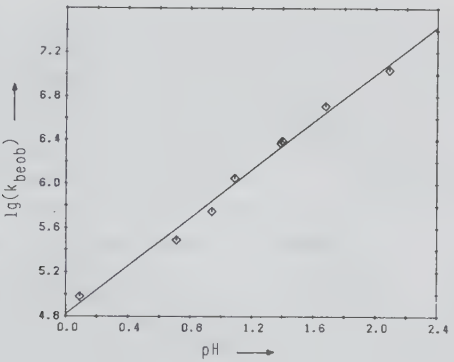
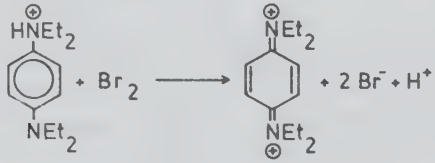


Abb. 25 pH-Abhängigkeit von $lg(k_{beob})$ für die Oxidation des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins mit Brom nach Gleichung (37) ($T = 25^oC$, $\lambda = 325$ nm)
$1 \cdot 10^{-5}$ M $\leq [PPD]_g \leq 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ M
$1 \cdot 10^{-5}$ M $\leq [Br_2]_g \leq 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ M

Die in Abb. 25 eingezeichnete Regressionsgerade besitzt eine Steigung von 1,09. Für N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin ergibt sich ein Wert von 1,12. Dies zeigt, daß die zugrunde gelegte Hypothese, die reagierende Spezies sei in diesem pH-Bereich ausschließlich die einfach protonierte Form der entsprechenden p-Phenylendiamine, durch die Meßergebnisse bestätigt wird.

c) Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante

Wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, reagiert N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin mit Brom in dem der Messung zugänglichen pH-Bereich nach folgender Reaktionsgleichung:



(38)

Aufgrund von Gleichung (35) S. 45 ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante $k_{g/1}$ aus einer Auftragung von k_{beob} gegen 1/P (Gleichung (11d) S. 9). Bei der Berechnung von 1/P muß natürlich die Ionenstärkeabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt II.1.3.). Geschieht dies nicht, wird möglicherweise eine Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vorgetäuscht, falls die Messungen bei unterschiedlichen Ionenstärken durchgeführt wurden. In Abb. 26 S. 47 ist die Auftragung gemäß Gleichung (35) dargestellt. Wie erwartet, liegen alle Meßpunkte annähernd auf einer Geraden. Die aus der Steigung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{g/1}$ sind in Tab. 4 S. 47 zusammengestellt.

Bei Ionenreaktionen wird häufig beobachtet, daß die ermittelte Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke abhängt. Diese als primärer Salzeffekt bezeichnete Ionenstärkeabhängigkeit tritt jedoch nur auf, wenn zwei geladene Teilchen miteinander reagieren /90/. Bei den in Abb. 26 S. 47 dargestellten Messungen wurde die Ionenstärke in einem Bereich von 0,024 - 1 M variiert. Aufgrund der Tatsache, daß bei der Reaktion nach Gleichung (38) ein ungeladenes Teilchen (Brom) beteiligt ist, dürfte der primäre Salzeffekt keine Rolle spielen. Dies wird auch durch die Meßergebnisse bestätigt, da trotz Ionenstärkevariation alle Meßpunkte gut auf einer Geraden liegen.

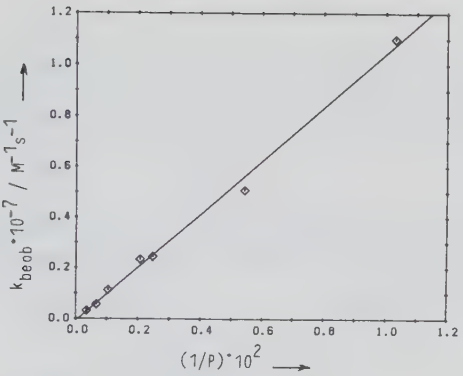


Abb. 26 Auftragung von k_{beob} gegen 1/P (Gleichung (11d) S. 9) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{g/1}$ für die Oxidation des protonierten N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins mit Brom (Schema 3 S. 44) nach Gleichung (35) S. 45
($T = 25^{o}C$, λ = 325 nm, dargestellte Punkte: $0{,}11 \leq pH \leq 2{,}01$)

Tab. 4 Geschwindigkeitskonstanten $k_{g/1}$ für N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPPD) und N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin (TEPPD) nach Schema 3 S. 44

Subst.	$k_{g/1}$ ($M^{-1}s^{-1}$)
TMPPD	$3{,}0 \cdot 10^{8}$ ($\pm$15%)
TEPPD	$1{,}0 \cdot 10^{9}$ ($\pm$9%)

IV.2. Die Reaktion des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-aminophenols mit Brom

In Analogie zu Abschnitt IV.1. soll auch für die p-Aminophenole die Interpretation der Meßergebnisse anhand des N,N-Diethyl-Derivats erfolgen. Auf unterschiedliches Verhalten beider Substanzen wird gesondert hingewiesen.

Die Aufzeichnung der Extinktions-Zeit-Kurven erfolgte wie in Abschnitt IV.1. jedoch bei der Wellenlänge des Chinonmonoimins (Tab. 23 S. 128 Anhang).

a) Bestimmung der Reaktionsordnung

Ähnlich wie bei den tetraalkylierten p-Phenylendiaminen mit Brom die Chinondiimine gebildet werden, entstehen bei den dialkylierten p-Aminophenolen mit Brom direkt die entsprechenden Chinonmonoimine. Man darf deshalb annehmen, daß bezüglich der Reaktionsordnung ein ähnlicher Sachverhalt existiert, wie er schon für die beiden p-Phenylendiamine gefunden wurde. Statt Gleichung (32) S. 42 gilt jetzt:

$$(dE/dt)_{t=0} \sim [PAP]_g [Br_2]_g \qquad (39)$$

Bei entsprechender Auftragung sollte sich dann wie in Abschnitt IV.1. ein linearer Zusammenhang ergeben. Dies ist auch der Fall, wie Abb. 27 S. 49 zeigt. Die Reaktion ist also 1. Ordnung bezüglich p-Aminophenol und Brom.

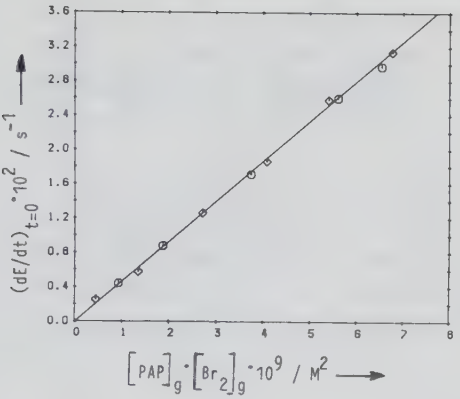
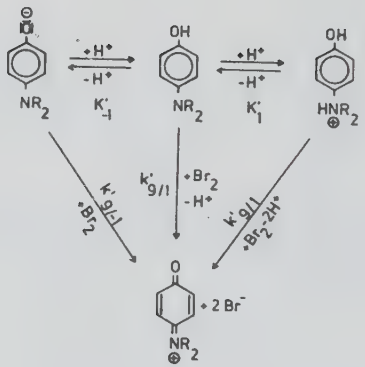


Abb. 27 Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Chinonmonoimin-Bildung für verschiedene Konzentrationen von N,N-Diethyl-p-aminophenol und Brom
(Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, pH = 1,05, λ = 290 nm)
• $[PAP]_g = 2{,}02 \cdot 10^{-5}$ M, $[Br_2]_g$ variiert
o $[Br_2]_g = 8{,}90 \cdot 10^{-5}$ M, $[PPD]_g$ variiert

b) pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Da auch bei den p-Aminophenolen zwei Protonierungsgleichgewichte existieren (vgl. Abschnitt II.1.2.), sind die gleichen Überlegungen anzustellen wie bei den in Abschnitt IV.1.b) behandelten p-Phenylendiaminen. Man darf also ein ähnliches Reaktionsschema zugrunde legen (Schema 4 S. 50).

Verfährt man wie in Abschnitt IV.1.b) und setzt in die Gleichungen (33 - 37) S. 44-45 die für die p-Aminophenole geltenden Ausdrücke ein, so sollte, falls die dort gemachten Annahmen stimmen, sich bei einer Auftragung von $lg(k_{beob})$ gegen den pH-Wert ebenfalls eine Gerade mit der Steigung von 1 ergeben. Abb. 28 S. 50 zeigt die entsprechende Auftragung.



Schema 4 Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des N,N-Diethyl-p-aminophenols mit Brom

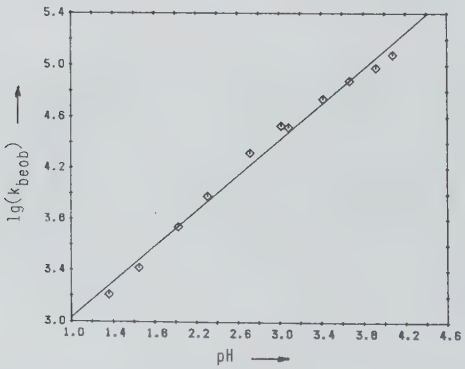


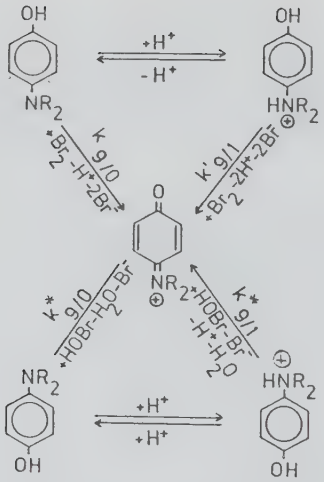
Abb. 28 pH-Abhängigkeit von $lg(k_{beob})$ für die Oxidation des N,N-Diethyl-p-aminophenols mit Brom (T = 25°C, λ = 290 nm)
$2{,}10 \cdot 10^{-5}$ M $\leq [PAP]_g \leq 2{,}23 \cdot 10^{-5}$ M
$2{,}23 \cdot 10^{-5}$ M $\leq [Br_2]_g \leq 2{,}33 \cdot 10^{-5}$ M

Die Steigung der in Abb. 28 eingezeichneten Regressionsgeraden beträgt jedoch 0,7. Sie ist also kleiner als erwartet. Außerdem weichen die Meßpunkte deutlich von der eingezeichneten Geraden ab. Dies deutet darauf hin, daß die in Abschnitt IV.1.b) gemachten Annahmen bei der untersuchten Reaktion nicht oder nur eingeschränkt zutreffen.

Sicherlich kann wie bei den p-Phenylendiaminen ausgeschlossen werden, daß die unprotonierte Form, also das p-Aminophenol-anion, an der Reaktion beteiligt ist, da dessen Konzentration im untersuchten pH-Bereich um mehr als 6 Zehnerpotenzen kleiner ist, als die des p-Aminophenols (vgl. Abb. 2 S. 10). Der Reaktionsweg mit der Geschwindigkeitskonstante $k'_{9/-1}$ in Schema 4 S. 50 ist deshalb ohne Bedeutung.

Dagegen darf die Beteiligung des vollständig protonierten p-Aminophenols ($k'_{9/1}$) nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, da im Gegensatz zur zweifach protonierten Form der tetraalkylierten p-Phenylendiamine am Sauerstoffatom noch freie Elektronenpaare für einen Angriff des Broms zur Verfügung stehen. Die in Abschnitt IV.1.b) gemachte Annahme, daß nur eine der vorliegenden Spezies, nämlich die einfach protonierte Form der tetraalkylierten p-Phenylendiamine, reagiert, ist deshalb im Fall der p-Aminophenole eine möglicherweise nicht zulässige Vereinfachung.

Ferner wurde vorausgesetzt, daß bei der Reaktion ausschließlich molekulares Brom vorliegt. Diese Annahme ist in dem in Abschnitt IV.1.b) zugänglichen pH-Bereich zulässig. Werden jedoch höhere pH-Werte erfaßt, wie dies bei den hier zugrundeliegenden Messungen der Fall ist, müssen die in Abschnitt II.2.1. angesprochenen Gleichgewichte (Gleichung (15a), (16a) und (17a) S. 14) berücksichtigt werden. So ist bei der für die Messungen eingesetzten Bromkonzentration von $2{,}33 \cdot 10^{-5}$ M und einem pH-Wert von 3 die Konzentration von Brom gleich der des Hypobromits (vgl. Abb. 5 S. 17). Damit ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Schema 5 Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des N,N-Diethyl-p-aminophenols mit Brom und Hypobromit

c) Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

Ausgehend von Reaktionsschema 5 läßt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz formulieren:

$$d[QMI]/dt = k'_{9/0}[PAP][Br_2]+k'_{9/1}[PAPH^+][Br_2]+$$

$$+k^*_{9/0}[PAP][HOBr]+k^*_{9/1}[PAPH^+][HOBr] \qquad (40)$$

Geht man zur Anfangsgeschwindigkeit $(d[QMI]/dt)_{t=0}$ über, so ergibt sich mit $1/P' = 1/(K'_1[H^+]+1+1/K'_{-1}[H^+])$ (vgl. Gleichung (12d) S. 9) und

$$[PAP]_g = [PAPH^+]+[PAP] \qquad (41)$$

$$(d[QMI]/dt)_{t=0} = (k'_{9/0}/P')[PAP]_g[Br_2]+k'_{9/1}(1-1/P')[PAP]_g[Br_2]+$$

$$+(k^*_{9/0}/P')[PAP]_g[HOBr]+k^*_{9/1}(1-1/P')[PAP]_g[HOBr] \qquad (42)$$

Da im untersuchten pH-Bereich 1/P' (vgl. Gleichung (12d) S. 9) Werte kleiner $5 \cdot 10^{-4}$ annimmt, kann der Ausdruck (1-1/P') gleich 1 gesetzt werden. Damit ergibt sich:

$$(d[QMI]/dt)_{t=0} = ((k'_{9/0}/P')[Br_2]+k'_{9/1}[Br_2]+$$

$$+(k^*_{9/0}/P')[HOBr]+k^*_{9/1}[HOBr])[PAP]_g \qquad (43a)$$

Die Berechnung der Brom- bzw. Hypobromitkonzentration erfolgt, wie in Abschnitt II.2.2. angesprochen, mittels einer kubischen Gleichung, die durch Iteration gelöst wird. Da im untersuchten pH-Bereich lediglich Br_2 und HOBr auftreten, ist die Gesamtkonzentration an Brom $[Br_2]_g$ gleich der Summe der Konzentrationen von Br_2 und HOBr . Führt man ferner einen pH-abhängigen Faktor f_{pH} ein, für den gilt:

$$f_{pH} = [Br_2]/[Br_2]_g \qquad (44)$$

so folgt aus Gleichung (43a):

$$(d[QMI]/dt)_{t=0} = ((k'_{9/0}/P')f_{pH}+k'_{9/1}f_{pH}+$$

$$+(k^*_{9/0}/P')(1-f_{pH})+k^*_{9/1}(1-f_{pH}))[PAP]_g[Br_2]_g \qquad (43b)$$

In Analogie zu Gleichung (34) und (35) S. 44 und 45 ergibt sich dann:

$$k_{beob} = (k'_{9/0}/P')f_{pH}+k'_{9/1}f_{pH}+(k^*_{9/0}/P')(1-f_{pH})+k^*_{9/1}(1-f_{pH}) \qquad (45)$$

Bei pH-Werten kleiner 2 kann in erster Näherung f_{pH} gleich 1 gesetzt werden. Gleichung (45) vereinfacht sich dann zu:

$$k_{beob} = k'_{9/0}/P'+k'_{9/1} \qquad (46)$$

Bei einer Auftragung von k_{beob} gegen 1/P' (vgl. Gleichung (12d) S. 9)

sollte dann der Achsenabschnitt $k'_{9/1}$ und die Steigung $k'_{9/0}$ entsprechen. Abb. 29 zeigt die entsprechende Auftragung.

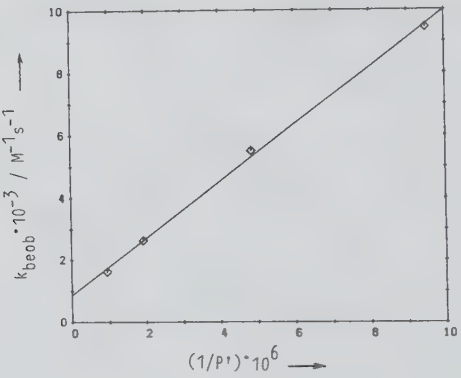


Abb. 29 Auftragung von k_{beob} gegen 1/P' (vgl. Gleichung (12d) S. 9) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k'_{9/0}$ und $k'_{9/1}$ (vgl. Schema 5 S. 52) für das N,N-Diethyl-p-aminophenol nach Gleichung (46)
($T = 25^{\circ}C$, $\lambda = 290$ nm, dargestellte Punkte: $1{,}36 \leq pH \leq 2{,}31$)

Die sich aus den Auftragungen ergebenden Werte für $k'_{9/0}$ und $k'_{9/1}$ sind für N,N-Dimethyl-p-aminophenol (DMPAP) und N,N-Diethyl-p-aminophenol (DEPAP) in Tab. 5 S. 56 zusammengestellt. Es handelt sich dabei wegen der zugrunde gelegten Vereinfachungen um Näherungswerte.

Die Ermittlung der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des Hypobromits ist nicht so einfach möglich. Man darf jedoch davon ausgehen, daß sie gleich oder kleiner wie die Werte von $k'_{9/0}$ und $k'_{9/1}$ sind. In der Literatur findet sich jedenfalls nur ein Beispiel, bei dem HOBr schneller als Br_2 reagiert /91-92/. Betrachtet man die Unterschiede in den Größenordnungen von $k'_{9/0}$ und $k'_{9/1}$, so läßt sich daraus schließen, daß die Reaktionen mit den Geschwindigkeitskonstanten $k'_{9/0}$

und $k^*_{9/0}$ den größten Anteil an der beobachteten Gesamtreaktion haben. Vernachlässigt man aufgrund dieser Überlegungen zunächst die Glieder in Gleichung (45) S. 53, die die Geschwindigkeitskonstanten $k'_{9/1}$ und $k^*_{9/1}$ enthalten, so resultiert Gleichung (47):

$$k_{beob} = (k'_{9/0} f_{pH} + k^*_{9/0}(1-f_{pH}))/P' \qquad (47)$$

Trägt man k_{beob} gegen 1/P' (vgl. Gleichung (12d) S. 9) für den gesamten untersuchten pH-Bereich auf, so sollte sich $k^*_{9/0}$ zumindest abschätzen lassen. Die entsprechende Auftragung zeigt Abb. 30.

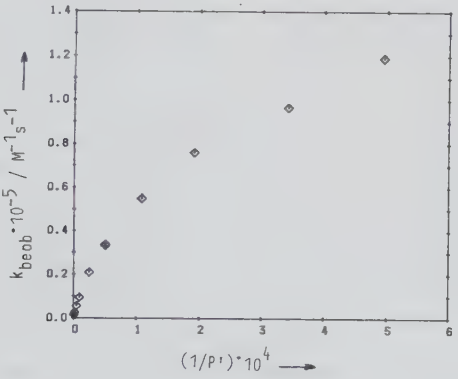


Abb. 30 Auftragung von k_{beob} gegen 1/P' (vgl. Gleichung (12d) S. 9) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k^*_{9/0}$ (vgl. Schema 5 S. 52) für das N,N-Diethyl-p-aminophenol nach Gleichung (47)
($T = 25^oC$, $\lambda = 290$ nm, dargestellte Punkte: $1{,}36 \leq pH \leq 4{,}08$)

Man erkennt, daß die Auftragung keine Gerade ergibt. Offensichtlich unterscheiden sich die Werte von $k'_{9/0}$ und $k^*_{9/0}$, da sich sonst eine Gerade ergeben müßte. Wie schon erwähnt, ist etwa bei einem pH-Wert von 3 die Brom- gleich der Hypobromit-Konzentration. 1/P' beträgt dann $0{,}5 \cdot 10^{-4}$. Geht man zu größeren Werten, so liegt überwiegend Hypobromit

vor. Für die letzten drei Punkte in Abb. 30 kann f_{pH} in Gleichung (45) S. 53 ungefähr 0 gesetzt werden. Die Steigung einer Geraden durch diese drei Punkte sollte dann einen Näherungswert für $k^*_{9/0}$ darstellen. In Tab. 5 sind für N,N-Dimethyl-p-aminophenol und N,N-Diethyl-p-aminophenol die einzelnen Näherungswerte zusammengestellt.

Tab. 5 Näherungswerte der Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation des N,N-Dimethyl-p-aminophenols (DMPAP) und des N,N-Diethyl-p-aminophenols (DEPAP) mit Brom bzw. Hypobromit (vgl. Schema 5 S. 52)

Subst.	$k'_{9/0}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k'_{9/1}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k^*_{9/0}$ ($M^{-1}s^{-1}$)
DMPAP	$7{,}2\cdot10^8$	$1{,}0\cdot10^2$	$1{,}4\cdot10^8$
DEPAP	$9{,}1\cdot10^8$	$8{,}7\cdot10^2$	$1{,}4\cdot10^8$

Der Wert für $k^*_{9/1}$ dürfte zwischen 1 und 10 $M^{-1}s^{-1}$ liegen. Der Beitrag zu k_{beob}, den das Glied in Gleichung (45) S. 53, in dem $k^*_{9/1}$ vorkommt, liefert, kann getrost vernachlässigt werden, da die dadurch verursachten Abweichungen aufgrund des Meßfehlers nicht mehr festgestellt werden können.

Die Ermittlung genauerer Werte für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nach Vorgabe von 1/P' (vgl. Gleichung (12d) S. 9) und f_{pH} (vgl. Gleichung (44) S. 53) durch Berechnung von k_{beob} nach Gleichung (45) und deren Anpassung an die Meßwerte. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 6 S. 57 zusammengefaßt. In Abb. 31 S. 57 ist die mit diesen Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (45) berechnete Kurve zusammen mit den aus den Messungen gewonnenen k_{beob}-Werten dargestellt.

Tab. 6 Durch Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation des N,N-Dimethyl-p-aminophenols (DMPAP) und des N,N-Diethyl-p-aminophenols (DEPAP) mit Brom bzw. Hypobromit (vgl. Schema 5 S. 52)

Subst.	$k'_{9/0}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k'_{9/1}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k^*_{9/0}$ ($M^{-1}s^{-1}$)
DMPAP	$8{,}0 \cdot 10^8$ (±10%)	$1 \cdot 10^1$ (±50)	$6 \cdot 10^7$ (±10%)
DEPAP	$1{,}2 \cdot 10^9$ (±10%)	$6 \cdot 10^2$ (±300)	$6 \cdot 10^7$ (±10%)

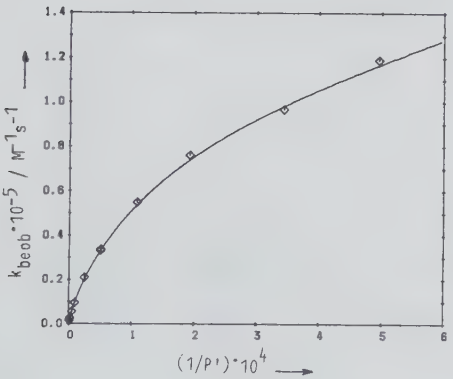
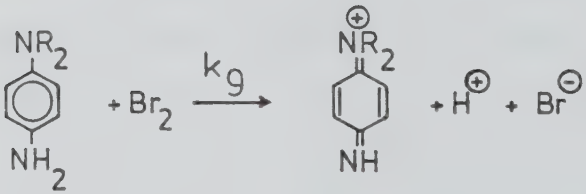


Abb. 31 Darstellung der nach Gleichung (45) S. 53 mit den Geschwindigkeitskonstanten aus Tab. 6 berechneten Kurve zusammen mit den aus den Messungen ermittelten k_{beob}-Werten (Reaktionsbedingungen vgl. Abb. 30 S. 55)

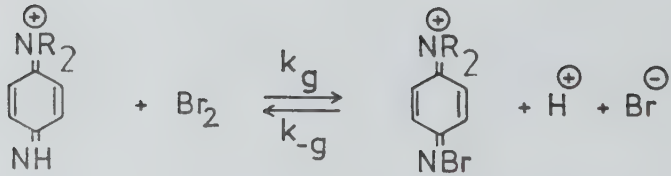
IV.3. Die Reaktion des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamin mit Brom und die dabei auftretenden Folgereaktionen

Der für diese Reaktion in Abschnitt III.3. diskutierte Mechanismus ist offensichtlich wesentlich komplizierter als derjenige, der der Oxidation der tetraalkylierten p-Phenylendiamine und disubstituierten p-Aminophenole zugrunde liegt. Der Übersichtlichkeit halber werden deshalb die einzelnen Reaktionsgleichungen, die schon in vorangegangenen Kapiteln angesprochen wurden, im folgenden nochmals zusammengefaßt.



(48)

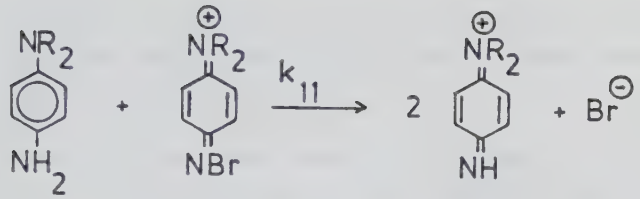
PPD $\qquad$ QDI^+



(27)

QDI^+ $\qquad$ QBr^+

$$K_g = [QBr^+][H^+][Br^-] / [QDI^+][Br_2] \qquad (49)$$



(31)

QBr^+ PPD QDI^+

Je nach Reaktionsbedingung sind ferner die Symproportionierungs- (3b) S. 6 und Deaminierungsreaktion (Schema 2 S. 13) zu berücksichtigen. Da während der Reaktion Chinon-bromimin, Chinondiimin, Chinonmonoimin und Semichinondiimin auftreten, deren Banden sich teilweise überlagern, mußten die Extinktions-Zeit-Kurven jeweils bei den Wellenlängen, bei denen die einzelnen Produkte absorbieren, aufgenommen werden. Da die Extinktionskoeffizienten der Substanzen bei den entsprechenden Wellenlängen bekannt sind, können durch Umrechnung Kurven erhalten werden, die die Ab- oder Zunahme der einzelnen Verbindungen ungestört wiedergeben. Mit diesem Verfahren lassen sich jedoch Chinondiimin und Chinonmonoimin nicht separieren, da sich diese beiden Substanzen in Wellenlänge und Extinktionskoeffizient kaum voneinander unterscheiden. Aus diesem Grund wurden die Meßkurven unter Verwendung der zunächst näherungsweise bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe eines von G. Gulden /88/ erstellten Rechenprogramms zur Lösung von Differentialgleichungen (siehe Abschnitt V.3.) simuliert. Es zeigte sich jedoch, daß sich die zunächst näherungsweise bestimmten Geschwindigkeitskonstanten kaum von denen unterscheiden, die durch Simulation erhalten wurden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß während der Reaktion zum Teil nur geringe Mengen an Chinondiimin bzw. Chinonmonoimin entstehen, und deshalb die Meßkurven nur unerheblich verfälscht werden.

Auch in diesem Kapitel sollen wie schon in den vorangegangenen die Meßergebnisse anhand einer Substanz, nämlich des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins erläutert werden.

IV.3.1. Untersuchung der Oxidation des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamins mit Brom unter Bildung der entsprechenden Chinondiimine

In Kapitel III.3. wurde bereits angesprochen, daß bei der Umsetzung der dialkylierten p-Phenylendiamine mit Brom im Verhältnis 1:2 nur die Bande des Chinon-bromimins bzw. dessen protonierter Form zu beobachten ist. Extinktionskoeffizient und Bandenlage des protonierten Chinon-bromimins unterscheiden sich übrigens nicht von denen des unprotonierten Chinon-bromimins (siehe Tab. 23 S. 128). Gleiches gilt für die Chinondiimine /63/. Da nur Chinon-bromimin entsteht, muß dessen Bildung nach Gleichung (27) S. 58 wesentlich schneller sein als die vorgelagerte Oxidation des p-Phenylendiamins zum Chinondiimin nach Gleichung (48) S. 58. Dies wird auch dadurch untermauert, daß die Extinktions-Zeit-Kurven, die man erhält, wenn man die Bildung des Chinon-bromimins verfolgt, keinerlei Induktionsperiode aufweisen. Mit anderen Worten, die Oxidationsreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Verfolgung der Zunahme der Bande des Chinon-bromimins bei 335 bzw. 340 nm und die anschließende kinetische Auswertung der erhaltenen Kurven sollte also direkt die Geschwindigkeitskonstante k_9 der Oxidationsreaktion liefern.

a) Bestimmung der Reaktionsordnung

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln findet man bei Variation der Brom-Konzentration unter Konstanthaltung des pH-Werts und der p-Phenylendiamin-Konzentration einen linearen Zusammenhang zwischen der Anfangsgeschwindigkeit $(dE/dt)_{t=0}$ und der zu Beginn der Reaktion vorliegenden Brom-Konzentration (Abb. 32 S. 61). Die Reaktion ist also 1. Ordnung bezüglich Brom. Die Annahme aus dem vorhergehenden Abschnitt, daß die Oxidation des p-Phenylendiamins zum Chinondiimin der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei, wird durch diesen Sachverhalt bestätigt. Andernfalls müßte man eine andere Reaktionsordnung finden.

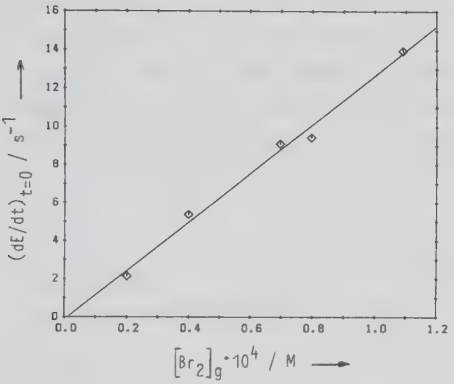


Abb. 32 Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Chinon-bromimin-Bildung für verschiedene Brom-Konzentrationen am Beispiel des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins (DMPPD)
(Schichtdicke 3 mm, T = 25°C, pH = 1, λ = 335 nm)
$[DMPPD]_g = 8{,}68 \cdot 10^{-6}$ M, $[Br_2]_g$ variiert

b) pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Für die in diesem Kapitel behandelten p-Phenylendiamine gelten, was die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, die selben Annahmen und Gleichungen, welche für die tetraalkylierten p-Phenylendiamine bereits in Abschnitt IV.1.b) diskutiert wurden. Die gefundene pH-Abhängigkeit ist ebenfalls die gleiche, so daß sich eine detaillierte Diskussion an dieser Stelle erübrigt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im untersuchten pH-Bereich ($0 < pH < 1$) in völliger Analogie zu Abschnitt IV.1.b) ausschließlich das einfach protonierte p-Phenylendiamin ($k_{g/1}$) an der Oxidationsreaktion beteiligt ist (vgl. Schema 3 S. 44).

c) Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{9/1}$ (vgl. Schema 3 S. 44) ergibt sich damit wie in Abschnitt IV.1.c) nach Gleichung (35) S. 45 aus einer Auftragung von k_{beob} gegen 1/P (vgl. Gleichung (11d) S. 9). Natürlich muß wieder die Ionenstärkeabhängigkeit der Protonierungskonstanten K_1 und K_2 berücksichtigt werden. Auch in diesem Fall ist die ermittelte Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Ionenstärke. In Abb. 33 ist die Auftragung, aus der sich $k_{9/1}$ ergibt, dargestellt. Tab. 7 S. 63 enthält die einzelnen Werte für $k_{9/1}$.

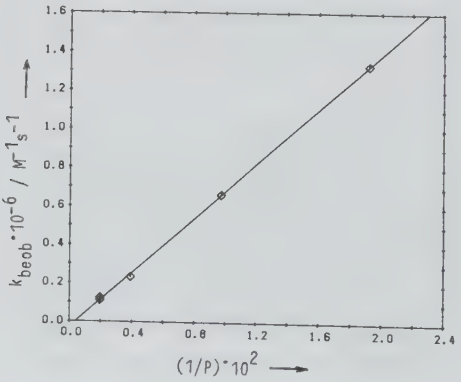


Abb. 33 Auftragung von k_{beob} gegen 1/P (Gleichung (11d) S. 9) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{9/1}$ für die Oxidation des protonierten N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins mit Brom (vgl. Schema 3 S. 44) nach Gleichung (35) S. 45
($T = 25^{o}C$, $\lambda = 335$ nm, dargestellte Punkte: $0 \leq pH \leq 1$)

Tab. 7 Geschwindigkeitskonstante $k_{9/1}$ für die Oxidation des einfach protonierten N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins (DMPPD) und N,N-Diethyl-p-phenylendiamins (DEPPD) mit Brom

Subst.	$k_{9/1}$ $(M^{-1}s^{-1})$
DMPPD	$7{,}1 \cdot 10^7$
DEPPD	$4{,}6 \cdot 10^7$

IV.3.2. Das Gleichgewicht der dialkylierten Chinondiimine mit den entsprechenden Chinon-bromiminen

Die Untersuchung der der Oxidationsreaktion nachgelagerten Gleichgewichte (28a) und (29a) S. 38 und 39 gestaltet sich relativ schwierig. Da die Gleichgewichtskonstante K'_3 (Gleichung (29b) S. 39) nicht bekannt ist und zudem spektroskopisch nur die Zu- bzw. Abnahme der Gesamtkonzentration an Chinon-bromimin beobachtet werden kann, lassen sich allenfalls Aussagen über die Gesamtreaktion (27) S. 58 machen. Dabei ist es nicht möglich die Geschwindigkeitskonstante k_g (vgl. Gleichung (27) S. 58) direkt zu ermitteln, da es nicht gelingt das Chinondiimin schnell und quantitativ zu erzeugen. Eine Möglichkeit wäre, das p-Phenylendiamin mit Jod im Neutralen zu Chinondiimin zu oxidieren /37/ und anschließend durch pH-Sprung die gewünschten Reaktionsbedingungen einzustellen. Bei der nachfolgenden Umsetzung dieser Lösung mit Brom würde aber das bei der Oxidation des p-Phenylendiamins mit Jod entstandene Jodid von Brom angegriffen und wieder zu Jod oxidiert. Eine andere Möglichkeit wäre, das Chinondiimin nach Gleichung (31) S. 41 zu erzeugen. Da aber, wie schon angesprochen, die Bildung des Chinondiimins je nach pH-Wert relativ langsam erfolgt

($t_{1/2} \geq 5$ s), stören Nebenreaktionen wie Deaminierung und Symproportionierung ganz beträchtlich, so daß auch diese Möglichkeit für die Untersuchung der Hinreaktion nach Gleichung (27) S. 58 ausscheidet.

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_{-g} ist dagegen leichter zu ermitteln. Da das Gleichgewicht pH-abhängig ist, kann diese Reaktion durch pH-Sprung-Experimente untersucht werden. Dabei wird das Chinon-bromimin durch Umsetzung des p-Phenylendiamins mit genau der doppelten Menge Brom (vgl. Abschnitt III.1.) in den Umwegleitungen der Strömungsapparatur erzeugt. In der letzten Mischkammer wird dann der pH-Wert sprunghaft erniedrigt, und die Einstellung des Gleichgewichts kann beobachtet werden. In diesem speziellen Fall ist dies jedoch nicht so einfach, da das Gleichgewicht selbst bei pH 1 noch vollständig auf der Seite des Chinon-bromimins liegt. Für den pH-Sprung steht also nur ein sehr kleiner Bereich zur Verfügung (bis etwa pH 0), da die Säurekonzentration nicht beliebig erhöht werden kann.

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Rückreaktion lautet nach Gleichung (27) S. 58:

$$-d\left[QBr^+\right]/dt = k_{-g}\left[QBr^+\right]\left[Br^-\right]\left[H^+\right] \qquad (50)$$

Die Konzentration des Chinon-bromimins zu Beginn der Reaktion kann aus der Anfangsextinktion bei 335 bzw. 340 nm berechnet werden (Extinktionskoeffizienten siehe Tab. 23 S. 128) und entspricht der eingesetzten p-Phenylendiamin-Konzentration. Aufgrund der Reaktionsgleichungen (27) und (48) S. 58 ist die Br^--Konzentration dann dreimal so groß. Aus Gleichung (50) ergibt sich dann:

$$-\left(d\left[QBr^+\right]/dt\right)_{t=0}/\left[QBr^+\right]_g\left[Br^-\right]_g = k_{beob} = k_{-g}\left[H^+\right] \qquad (51)$$

Bei einer Auftragung von k_{beob} gegen $\left[H^+\right]$ ergibt sich jedoch kein linearer Zusammenhang. Dies liegt daran, daß in Gleichung (51) die Protonierung des Chinon-bromimins nicht berücksichtigt wurde. Da man davon ausgehen darf, daß das Protonierungsgleichgewicht (29a) S. 39 immer eingestellt ist, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Rückreaktion die Reaktion der protonierten Form des Chinon-bromimins

mit einem Br^--Ion nach Gleichung (28a) S. 38. Darauf soll später noch eingegangen werden.

Für das weitere Vorgehen war es zunächst wichtig, die Gleichgewichtskonstante K_g (Gleichung (49) S. 58) zu ermitteln. Die einzige Möglichkeit bestand darin, die Meßkurven unter Vorgabe des vorgeschlagenen Mechanismus und der bereits bekannten Geschwindigkeitskonstanten mittels des von G. Gulden /88/ entwickelten Programms (vgl. Abschnitt V.3.) zu simulieren. Dabei war es nicht nur möglich, die bisher erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch den zugrunde gelegten Mechanismus zu überprüfen.

Im einzelnen wurden folgende Reaktionsgleichungen eingegeben:

$$PPDH^+ + H^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} PPDH_2^{2+} \qquad (52)$$

$$QDI^+ + H^+ \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} QDIH^{2+} \qquad (53)$$

$$PPDH^+ + Br_2 \xrightarrow{k_{g/1}} QDIH^{2+} + 2\,Br^- \qquad (54)$$

$$QDI^+ + Br_2 \underset{k_{-g}}{\overset{k_g}{\rightleftharpoons}} QBr^+ + H^+ + Br^- \qquad (27)$$

$$QDI^+ + H_2O \xrightarrow{k_{d/0}} QMI^+ + NH_3 \qquad (55a)$$

$$QDIH^{2+} + H_2O \xrightarrow{k_{d/1}} QMI^{+} + NH_4^{+} \qquad (55b)$$

Die Symproportionierungsreaktion (3b) S. 6 spielt im untersuchten pH-Bereich keine Rolle, da das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Ausgangsprodukte (p-Phenylendiamin und Chinondiimin) liegt. Die Reaktion des p-Phenylendiamins mit dem Chinon-bromimin nach Gleichung (31) S. 59 kann wegen der vergleichsweise kleinen Geschwindigkeitskonstante (siehe Abschnitt IV.3.3.) ebenfalls vernachlässigt werden.

Da das Rechenprogramm nur die Eingabe von Geschwindigkeits- und nicht von Gleichgewichtskonstanten erlaubt, wurde für die Bildung der protonierten Spezies nach den Gleichungen (52) und (53) S. 65 eine Geschwindigkeitskonstante von $1 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ angenommen. Die Geschwindigkeitskonstante für die jeweilige Rückreaktion errechnete sich dann aus den Protonierungskonstanten bei der jeweiligen Ionenstärke.

In Abb. 34 S. 67 sind die Orginalmeßkurven zusammen mit den berechneten Extinktionswerten für verschiedene pH-Werte bei 335 nm (Extinktionsmaximum von Chinon-bromimin) dargestellt. Man erkennt die gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung. Dies gilt auch für die Meßkurven, die unter gleichen Bedingungen bei 290 nm (Extinktionsmaximum von Chinondiimin und Chinonmonoimin) aufgenommen wurden.

In Tab. 8 S. 68 sind die Werte, die sich aus der Simulation der Meßkurven für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ergeben, für N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamin zusammengefaßt, wobei eine optimale Übereinstimmung von Experiment und Simulation innerhalb der bei den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten in Klammern angegebenen Grenzen erreicht wird. Die Geschwindigkeitskonstanten ohne Fehlerangabe wurden nicht variiert. Die einzigen wirklichen Variablen im Reaktionssystem sind die Geschwindigkeitskonstanten k_g und k_{-g}, da alle anderen Konstanten durch Messungen unter Berücksichtigung des jeweiligen Meßfehlers festgelegt sind. Die Absolutwerte von k_g und k_{-g} haben auf die Simulation der Meßkurven kaum einen Einfluß. Die Geschwin-

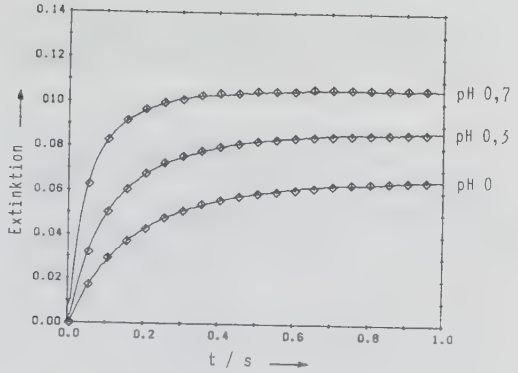


Abb. 34 Orginalmeßkurven der Reaktion des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins mit Brom (λ = 335 nm) für verschiedene pH-Werte und die sich durch Simulation mit den in Tab. 8 S. 68 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten bei gleichen Bedingungen ergebenden Werte (dargestellt als Punkte)

digkeitskonstante k_g darf lediglich einen Wert von $4 \cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$ nicht unterschreiten, da sie sonst in die Größenordnung von $k_{g/1}$ kommt. Die simulierten Kurven zeigen dann eine deutliche Induktionsperiode. Ganz empfindlich reagiert das System dagegen auf Änderungen des Quotienten k_g/k_{-g}, der ja der Gleichgewichtskonstante K_g (Gleichung (49) S. 58) entspricht. Wählt man den Quotienten zu groß, so liegen die simulierten Werte für $t > 0{,}3$ s über den Meßkurven, wählt man ihn zu klein, so liegen sie darunter. Die Simulation erlaubt also, die Gleichgewichtskonstante K_g recht genau zu bestimmen, während die Absolutwerte von k_g und k_{-g} nicht zugänglich sind. Tab. 9 S. 68 enthält die sich aus der Simulation ergebenden Werte von K_g.

Tab. 8 Für die Simulation verwendete Geschwindigkeitskonstanten

		DMPPD	DEPPD
k_2	$(M^{-1}s^{-1})$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
k_{-2}	(s^{-1})	$1{,}96 \cdot 10^{7}$	$1{,}8 \cdot 10^{7}$
k_3	$(M^{-1}s^{-1})$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
k_{-3}	(s^{-1})	$1{,}49 \cdot 10^{8}$	$1{,}9 \cdot 10^{8}$
$k_{g/1}$	$(M^{-1}s^{-1})$	$6{,}6 \cdot 10^{7}$ ($\pm$8%)	$3{,}2 \cdot 10^{7}$ ($\pm$10%)
k_g	$(M^{-1}s^{-1})$	$5{,}5 \cdot 10^{8}$ ($\pm$8%)	$4{,}1 \cdot 10^{8}$ ($\pm$5%)
k_{-g}	$(M^{-2}s^{-1})$	$2{,}3 \cdot 10^{6}$	$2{,}3 \cdot 10^{6}$
$k_{d/0}$	$(M^{-1}s^{-1})$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$k_{d/1}$	$(M^{-1}s^{-1})$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$ ($\pm$10%)	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ ($\pm$10%)

Tab. 9 Gleichgewichtskonstanten K_g nach Gleichung (27) S. 65 für die Ionenstärke I = 0 M

Subst.	K_g (M)
DMPPD	$2{,}4 \cdot 10^{2}$ ($\pm$8%)
DEPPD	$1{,}8 \cdot 10^{2}$ ($\pm$5%)

Wie in Abschnitt III.3. bereits angesprochen, zerfällt die Gesamtreaktion (27) S. 65 in zwei Einzelgleichgewichte (28a) und (29a) S. 38 und 39. Das Geschwindigkeitsgesetz für die Rückreaktion nach Gleichung (28a) lautet dann:

$$(-d[QBr^+]/dt)_{t=0} = k_{-10}[QBrH^{2+}][Br^-]_g \qquad (56)$$

Mit Gleichung (29b) S. 39 und $[QBr^+]_g = [QBr^+] + [QBrH^{2+}]$ ergibt sich für die Konzentration des protonierten Chinon-bromimins ($QBrH^{2+}$):

$$[QBrH^{2+}] = [QBr^+]_g/(1+1/K'_3[H^+]) \qquad (57)$$

Setzt man (57) in (56) ein, so folgt:

$$k_{beob} = k_{-10}/(1+1/K'_3[H^+]) \qquad (58)$$

Nach Gleichung (58) kann die Geschwindigkeitskonstante k_{-10} nur dann ermittelt werden, wenn die Protonierungskonstante K'_3 (vgl. Gleichung (29b) S. 39) bekannt ist. Aus Messungen der im folgenden Abschnitt untersuchten Reaktion (31) S. 41 ist die Bestimmung von K'_3 jedoch möglich. Verwendet man die dort ermittelten Werte von K'_3, so sollte die Steigung der sich bei einer Auftragung von k_{beob} gegen $1/(1+1/K'_3[H^+])$ für die entsprechende Ionenstärke ergebenden Geraden k_{-10} entsprechen. In Abb 35 S. 70 ist dieser Zusammenhang für das N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin dargestellt.

Die auf diese Weise bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_{-10} sind in Tab. 10 S. 70 zusammengestellt.

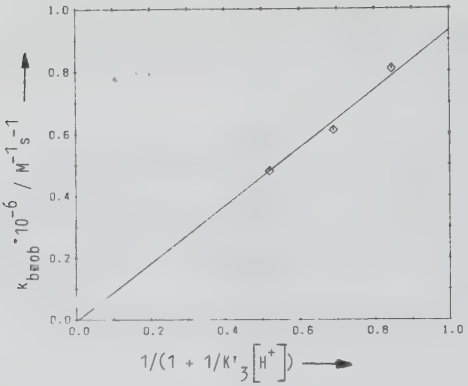


Abb. 35 Auftragung von k_{beob} gegen $1/(1+1/K'_3[H^+])$ zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{-10} (vgl. Gleichung (28a) S. 38) für N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin nach Gleichung (58) S. 69 mit $K'_3 = 11\ M^{-1}$ (Ionenstärke I = 1 M)
(T = 25°C, λ = 335 nm, dargestellte Punkte: $1 \geq pH \geq 0,3$)

Tab. 10 Nach Gleichung (58) S. 69 ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k_{-10} (vgl. Gleichung (28a) S. 38) für N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (DMPPD) und N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DEPPD) für die Ionenstärke I = 1 M

Subst.	k_{-10} $(M^{-1}s^{-1})$
DMPPD	$9,3 \cdot 10^5$ (±10%)
DEPPD	$1,1 \cdot 10^6$ (±15%)

Da das Produkt aus K'_3 und K_g (vgl. Tab. 9 S. 68) der Gleichgewichtskonstante K_{10} entspricht und k_{-10} bekannt ist, kann die Geschwindigkeitskonstante k_{10} nach Gleichung (59) berechnet werden.

$$k_{10} = K'_3 \cdot K_g \cdot k_{-10} \qquad (59)$$

Die sich so für die Ionenstärke I = 1 M ergebenden Werte von k_{10} sowie K_{10} sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 11 Werte für k_{10} und K_{10} (vgl. Gleichung (28a) S. 38) ermittelt nach Gleichung (59) für die Ionenstärke I = 1 M

Subst.	k_{10} ($M^{-1}s^{-1}$)	K_{10} -
DMPPD	$2{,}5 \cdot 10^9$	$2{,}7 \cdot 10^3$
DEPPD	$1{,}4 \cdot 10^9$	$1{,}3 \cdot 10^3$

IV.3.3. Die Reaktion des N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-p-phenylendiamins mit den entsprechenden Chinon-brommiminen

Die Reaktion des p-Phenylendiamins mit dem Chinon-bromimin nach Gleichung (31) S. 41 läßt sich relativ einfach untersuchen, da das Chinon-bromimin durch Umsetzung des p-Phenylendiamins mit Brom in den Umwegleitungen der Strömungsapparatur leicht erzeugt werden kann. Da die Reaktion aber verhältnismäßig langsam ist, tritt die Symproportionierung des p-Phenylendiamins mit Chinondiimin unter Bildung zweier Semichinondiimin-Radikale (3b) S. 6 zu ihr in Konkurrenz. Um die Abnahme des Chinon-bromimins (λ_{max} = 335 bzw. 340 nm vgl. Tab. 23 S. 128) beobachten zu können, muß die Extinktion des Semichinondiimins

bei der jeweiligen Wellenlänge von der Meßkurve abgezogen werden. Durch das entstehende Chinondiimin werden die Meßkurven dagegen kaum verfälscht, da zum einen dessen Extinktionskoeffizient bei der betrachteten Wellenlänge relativ klein ist (vgl. Abb. 63 und 64 S. 121 bzw. 122), zum anderen das Chinondiimin sehr schnell durch die Semichinondiimin-Bildung verbraucht wird.

a) pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Betrachtet man die Anfangsgeschwindigkeit der Abnahme des Chinonbromimins bei λ = 335 bzw. 340 nm (vgl. Tab. 23 S. 128), so läßt sich wie in den vorangegangenen Kapiteln eine beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{beob} berechnen.

$$-(d[QBr]/dt)_{t=0} / [PPD]_g [QBr]_g = k_{beob} \qquad (60)$$

Trägt man den Logarithmus von k_{beob} gegen den pH-Wert auf, so erhält man die in Abb. 36 dargestellte Abhängigkeit.

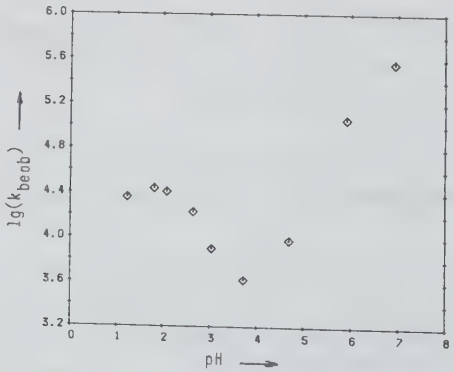
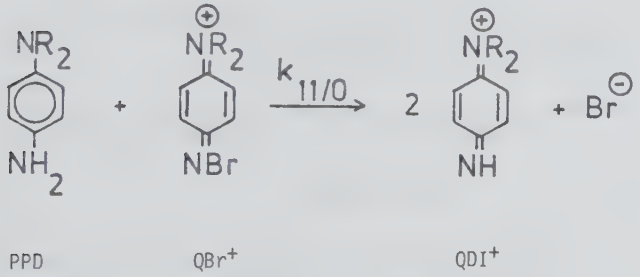


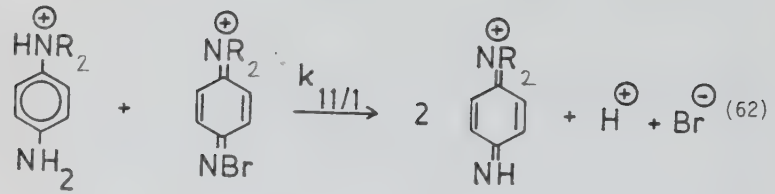
Abb. 36 pH-Abhängigkeit von $lg(k_{beob})$ für die Reaktion des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins (DMPPD) mit dem entsprechenden Chinon-bromimin (QBr),(T = 25°C, λ = 335 nm)
($[DMPPD] = 1{,}83 \cdot 10^{-5}$ M, $[QBr] = 1{,}92 \cdot 10^{-5}$ M)

Wie man sieht, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und damit k_{beob} ausgehend von hohen pH-Werten zunächst ab, durchläuft ein Minimum und nimmt schließlich wieder zu. Auf den ersten Blick scheint die Protonierung des p-Phenylendiamins nach Gleichung (5a) und (6a) S. 7 für die gefundene pH-Abhängigkeit verantwortlich zu sein (pK_1=6,4; pK_2=2,3), unter der Voraussetzung, daß auch die doppelt protonierte Form des p-Phenylendiamins mit dem Chinon-bromimin reagiert. Das doppelt protonierte p-Phenylendiamin müßte dann annähernd eine Zehnerpotenz schneller reagieren als das einfach protonierte p-Phenylendiamin (Minimum von $lg(k_{beob})$ in Abb. 36 S. 72), da ansonsten das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit für pH-Werte kleiner 4 nicht erklärt werden kann. Diese Hypothese ist sehr fragwürdig, widerspricht sie doch allen bisher gemachten Erfahrungen.

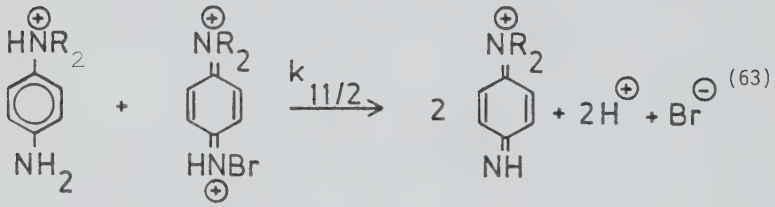
Die gefundene pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher nur so zu erklären, daß auch das Chinon-bromimin protoniert werden kann. Die protonierte Form des Chinon-bromimins müßte aber mit dem in diesem pH-Bereich vorliegenden einfach protonierten p-Phenylendiamin wesentlich schneller reagieren als das unprotonierte Chinon-bromimin. Für die Gesamtreaktion wären dann die drei folgenden Reaktionsgleichungen verantwortlich:



PPD QBr^+ QDI^+ (61)



PPDH$^+$ QBr$^+$ QDI$^+$ (62)



PPDH$^+$ QBrH^{2+} QDI$^+$ (63)

b) Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

Legt man den in Abschnitt a) postulierten Mechanismus zugrunde, so ergibt sich folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$-(d[QBr^+]/dt)_{t=0} = (k_{11/2}[QBrH^{2+}] + k_{11/1}[QBr^+])[PPDH^+] + k_{11/0}[PPD][QBr^+] \quad (64)$$

Für pH-Werte kleiner 3 kann der letzte Ausdruck in Gleichung (64) vernachlässigt werden. Setzt man Gleichung (11c) S. 9 und Gleichung (57) S. 69 in die dann resultierende Geschwindigkeitsgleichung ein, so ergibt sich:

$$-(d[QBr^+]/dt)_{t=0} =$$

$$= (k_{11/1}+(k_{11/2}-k_{11/1})/(1+1/K'_3[H^+]))[PPD]_g[QBr^+]_g/P \qquad (65)$$

Daraus folgt:

$$k_{beob}\ P = k_{11/1}+(k_{11/2}-k_{11/1})/(1+1/K'_3[H^+]) \qquad (66)$$

Trägt man $k_{beob}\ P$ ($P = K_2[H^+]+1+1/K_1[H^+]$) gegen $1/(1+1/K'_3[H^+])$ auf, so sollten sich aus Achsenabschnitt und Steigung der sich ergebenden Geraden die Geschwindigkeitskonstanten $k_{11/1}$ und $k_{11/2}$ ermitteln lassen. Die Bedingung, daß die Meßpunkte auf einer Geraden liegen müssen, ermöglicht außerdem die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K'_3 (vgl. Gleichung (29b) S. 39). Abb. 37 S. 76 zeigt die entsprechende Auftragung für $K'_3 = 9\ M^{-1}$. Eine Linearisierung ist nicht mehr möglich, wenn K'_3 um mehr als +/- 2 M^{-1} variiert wird. Legt man die für die Protonierungskonstanten gefundene Ionenstärkeabhängigkeit zugrunde, so kann K'_3 für I = 0 M berechnet werden. Die dann erhaltenen Werte sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Tab. 12 Protonierungskonstanten K'_3 (Gleichung (29b) S. 39) des N,N-Dimethyl- (DMPPD) und N,N-Diethyl-Derivats (DEPPD) für die Ionenstärke I = 0 M

Subst.	K'_3 (M^{-1})
DMPPD	5 ± 1
DEPPD	3 ± 1

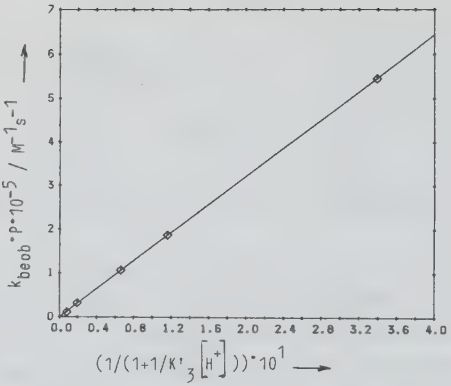


Abb. 37 Auftragung von $k_{beob} \cdot P$ (mit $P = K_2[H^+]+1+1/K_1[H^+]$) gegen $1/(1+1/K'_3[H^+])$ zur Bestimmung von K'_3 (Gleichung (29b) S. 39), $k_{11/1}$ und $k_{11/2}$ (vgl. Gleichung (62) und (63) S. 74) für N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin nach Gleichung (66) S. 75 (Ionenstärke I = 0,1 M)
($T = 25^oC$, λ = 335 nm, dargestellte Punkte: $3{,}04 \geq pH \geq 1{,}23$)

Aus Abb. 37 läßt sich entnehmen, daß die Reaktion des unprotonierten Chinon-bromimins mit dem protonierten p-Phenylendiamin nach Gleichung (62) wegen der offensichtlich sehr kleinen Geschwindigkeitskonstanten $k_{11/2}$ im pH-Bereich kleiner 3 keine Rolle spielt, und somit die Geschwindigkeitskonstante $k_{11/1}$ aus der Auftragung nicht bestimmbar ist. Die Steigung in Abb. 37 entspricht dann unmittelbar $k_{11/2}$.

Betrachtet man nur pH-Werte größer 4, so kann das erste Glied in Gleichung (64) S. 74 vernachlässigt werden. Mit Gleichung (11b) S. 8 ergibt sich dann für k_{beob}:

$$k_{beob} = k_{11/1}+(k_{11/0}-k_{11/1})/UP \qquad (67)$$

Wie man sieht, lassen sich aus einer Auftragung von k_{beob} gegen 1/UP (vgl. Gleichung (11b) S. 8) die Geschwindigkeitskonstanten $k_{11/0}$ und $k_{11/1}$ (vgl. Gleichung (61) S. 73 und (62) S. 74) aus Achsenabschnitt

und Steigung ermitteln. Abb. 38 zeigt den entsprechenden Zusammenhang. In Tab. 13 S. 78 sind sämtliche aus den Abb. 37 und 38 entnommenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

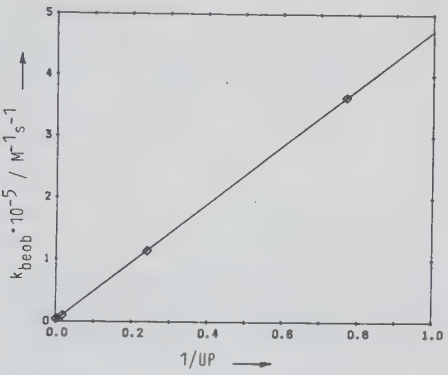


Abb. 38 Auftragung von k_{beob} gegen 1/UP (mit UP = $K_1K_2[H^+]^2+K_1[H^+]+1$) zur Bestimmung von $k_{11/0}$ und $k_{11/1}$ (vgl. Gleichung (61) S. 73 und (62) S. 74) für N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin nach Gleichung (67) S. 67 (Ionenstärke I = 0,1 M)
(T = 25°C, λ = 335 nm, dargestellte Punkte: $3{,}72 \leq pH \leq 6{,}93$)

Auch aus Abb. 38 geht nicht eindeutig hervor, ob unprotoniertes Chinon-bromimin überhaupt mit protoniertem p-Phenylendiamin reagiert. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{11/1}$ muß auf jeden Fall kleiner als $5 \cdot 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$ sein. Damit trägt Reaktion (62) S. 74 zur Gesamtreaktion kaum etwas bei.

Setzt man die in Tab. 13 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung (64) S. 74 ein und berechnet daraus unter Berücksichtigung der der Messung zugrundeliegenden Reaktionsbedingungen (vgl. Abb. 36 S. 72) den Logarithmus von k_{beob} in Abhängigkeit vom pH-Wert, so erhält man die in Abb. 39 S. 78 dargestellte durchgezogene Kurve. Abb. 39 zeigt, daß die Meßpunkte gut auf der berechneten Kurve liegen.

Tab. 13 Geschwindigkeitskonstanten $k_{11/0}$, $k_{11/1}$ und $k_{11/2}$ (vgl. Gleichung (61-63) S. 73 und 74) für N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (DMPPD) und N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DEPPD) (Ionenstärke I = 0,1 M)

Subst.	$k_{11/0}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{11/1}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{11/2}$ ($M^{-1}s^{-1}$)
DMPPD	$4{,}7 \cdot 10^5$ ($\pm$8%)	$5 \cdot 10^3$	$1{,}6 \cdot 10^6$ ($\pm$10%)
DEPPD	$2{,}1 \cdot 10^6$ ($\pm$8%)	$5 \cdot 10^3$	$9{,}6 \cdot 10^5$ ($\pm$10%)

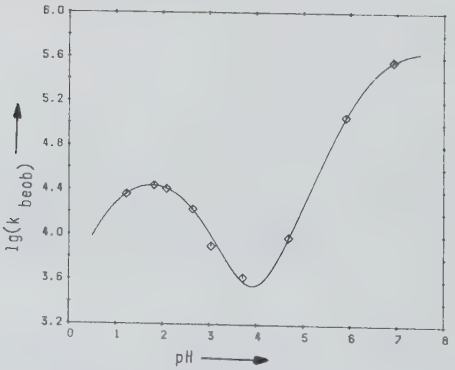


Abb. 39 Darstellung der mit den Geschwindigkeitskonstanten aus Tab. 13 berechneten pH-Abhängigkeit von $lg(k_{beob})$ für die Reaktion des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins mit dem entsprechenden Chinonbromimin zusammen mit den aus der Messung erhaltenen Werten (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 36 S. 72)

c) Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{11/2}$

Da nach Gleichung (63) S. 74 ein zweifach positiv geladenes Teilchen ($QBrH^{2+}$) mit einem einfach positiv geladenen ($PPDH^{+}$) reagiert, sollte die Geschwindigkeitskonstante $k_{11/2}$ ionenstärkeabhängig sein. Nach Brönsted und Bjerrum besteht nämlich zwischen Geschwindigkeitskonstante und Ionenstärke bei der Reaktion geladener Teilchen folgende Beziehung (primärer Salzeffekt /90/):

$$lg(k) = lg(k_o)+2Az_az_bI^{1/2} \qquad (68)$$

wobei für wäßrige Lösungen von 25°C A einen Wert von 0,5 besitzt. Gleichung (68) ist für Ionenstärken unter $5\cdot10^{-2}$ M gültig. Da die Messungen bei verhältnismäßig großen Ionenstärken durchgeführt wurden, muß Gleichung (68) erweitert werden. Mit der von Davis /49/ angegebenen Beziehung (13) S. 10 erhält man:

$$lg(k) = lg(k_o)+z_az_b(I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0,2I) \qquad (69)$$

Eine Auftragung des in Klammern stehenden Ausdrucks gegen den Logarithmus der für die verschiedenen Ionenstärken erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten $k_{11/2}$, die bei pH 2 unter Berücksichtigung der Ionenstärkeabhängigkeit der Protonierungskonstanten ermittelt wurden, sollte nach Gleichung (69) eine Gerade ergeben. Die Steigung dieser Geraden, die dem Produkt der Ladungen der beiden reagierenden Spezies entspricht, müßte im vorliegenden Fall den Wert 2 besitzen. Außerdem kann aus dem Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante $k_{11/2}$ für die Ionenstärke I = 0 M ermittelt werden. Abb. 40 S. 80 zeigt die entsprechende Auftragung.

Die durch die Punkte gelegte Ausgleichsgerade besitzt eine Steigung von 1,2. Die effektive Ladung der Moleküle ist also kleiner als erwartet. Der Grund hierfür dürfte im Fall der Chinon-bromimin in der großen Entfernung der positiven Zentren liegen. Möglicherweise spielen auch induktive Effekte eine Rolle (vgl. /48/). Insgesamt wird jedoch der vorgeschlagene Mechanismus bestätigt. Die sich aus dem Ordinaten-

abschnitt ergebenden Werte für $k_{11/2}$ sind für die beiden p-Phenylendiamin-Derivate in Tab. 14 S. 80 zusammengefaßt.

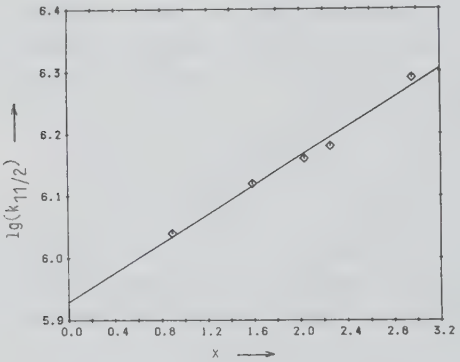


Abb. 40 Auftragung von $lg(k_{11/2})$ (vgl. Gleichung (63) S. 74) gegen x für N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, wobei $x=I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0,2I$ (vgl. Gleichung (69) S. 79)
($T = 25^{o}C$, $\lambda = 335$ nm, pH = 2)

Tab. 14 Geschwindigkeitskonstanten $k_{11/2}$ (vgl. Gleichung (63) S. 74) für N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (DMPPD) und N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DEPPD) (Ionenstärke I = 0 M)

Subst.	$k_{11/2}$ ($M^{-1}s^{-1}$)
DMPPD	$8,5 \cdot 10^5$ (±10%)
DEPPD	$4,8 \cdot 10^5$ (±10%)

IV.4. Diskussion der Meßergebnisse in bezug auf die Verwendbarkeit der Halogene Brom und Jod zur Erzeugung von Chinondiiminen und Chinonmonoiminen

Vergleicht man Brom und Jod in bezug auf ihr chemisches Verhalten gegenüber den p-Phenylendiaminen und p-Aminophenolen, so ist wohl der auffallendste Unterschied, daß Brom zum einen mit Derivaten, die am Stickstoff nicht substituiert sind, Chinon-bromimine bildet, zum anderen aber in der Lage ist, auch die einfach protonierten p-Phenylendiamine zu oxidieren. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidationsreaktion liegen zwischen $1 \cdot 10^9$ und $2 \cdot 10^7$ M^{-1} s^{-1}. Mit Jod können nur die unprotonierten p-Phenylendiamine oxidiert werden, wobei man Geschwindigkeitskonstanten findet, die um $1 \cdot 10^8$ M^{-1} s^{-1} liegen /37/. Diese Tatsache legt auch den pH-Bereich fest, in dem mit den beiden Halogenen die Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine, die ja bei der Umsetzung direkt aus den reduzierten Verbindungen entstehen ($2e^-$-Schritt), erzeugt werden können. Mit Jod ist dies erst bei pH-Werten größer als 4 möglich, während Brom selbst im stark Sauren (pH 1) noch quantitativ und irreversibel oxidiert.

Die Erzeugung der Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine ist jedoch nur dann möglich, wenn die Oxidationsgeschwindigkeit wesentlich größer ist als die auftretender Folgereaktionen wie Deaminierung, Symproportionierung und Chinon-bromimin-Bildung. Wegen Letztgenannter ist es unmöglich mit Brom Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine zu erzeugen, die eine NH-Gruppe besitzen, da die Substitution des Protons der NH-Gruppe durch Brom unter Bildung des Chinon-bromimins nahezu diffusionskontrolliert erfolgt. Obwohl Chinon-jodimine ebenfalls bekannt sind /84/ (ihre Herstellung erfolgt analog zu der der Chinon-bromimine), wurde ihr Auftreten bei der Verwendung von Jod als Oxidationsmittel bisher nicht beobachtet. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß das Gleichgewicht zwischen Chinondiimin und Chinon-jodimin im dem pH-Bereich, in dem Jod als Oxidationsmittel hauptsächlich eingesetzt wird ($4 < pH < 9$), weitgehend auf der Seite der Chinondiimine liegt.

Die tetraalkylierten Chinondiimine sind mit Jod nicht zugänglich, da die Symproportionierung von p-Phenylendiamin und Chinondiimin zwischen

pH 4 und 9 immer schneller ist als die Oxidationsreaktion (vgl. Kap. IV.5.). Man erhält deshalb ausschließlich das durch Symproportionierung gebildete Semichinondiimin. Dies gilt auch für alle bisher verwendeten Oxidationsmittel. Nur mit Brom lassen sich die tetraalkylierten Chinondiimine erzeugen (vgl. Kap. IV.1.). Dies ist darauf zurückzuführen, daß Brom auch das einfach protonierte p-Phenylendiamin sehr schnell oxidiert, während an der Symproportionierung hauptsächlich das unprotonierte p-Phenylendiamin beteiligt ist (die Geschwindigkeitskonstanten betragen in beiden Fällen $1 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$, vgl. Kap. IV.5.). Da aber die Konzentration des unprotonierten p-Phenylendiamins zwischen pH 0 und 6 um mindestens zwei Zehnerpotenzen kleiner ist als die der einfach protonierten Form (vgl. Abb. 1 S. 9), ist die Bildung von Semichinondiimin durch Symproportionierung in diesem pH-Bereich so langsam, daß ausschließlich Chinondiimin entsteht. Damit besteht die Möglichkeit, auch Reaktionen zu untersuchen, an denen die sonst nicht zugänglichen tetraalkylierten Chinondiimine beteiligt sind (vgl. Kap. IV.5. und /83/).

Die Verwendung von Brom als Oxidationsmittel empfiehlt sich auch dann, wenn man Reaktionen der Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine bei pH-Werten kleiner 3 untersuchen will, da die bei der Oxidation der p-Phenylendiamine bzw. p-Aminophenole mit Jod im Neutralen entstehenden Jodid-Ionen aufgrund des niedrigen Standardredoxpotentials (J_2/J^-: E^0 = 0,621 V) im Gegensatz zu Bromid-Ionen (Br_2/Br^-: E^0 = 1,087 V) bei pH-Werten kleiner 3 von den dann vorliegenden Chinondiiminen bzw. Chinonmonoiminen wieder zu Jod aufoxidiert werden (vgl. Abb. 3 S. 12). Dies ist zwar für präparative Zwecke ein durchaus erwünschter Effekt (Herstellung von p-Aminophenolen durch saure Deaminierung der entsprechenden Chinondiimine und anschließende Reduktion der entstandenen Chinonmonoimine durch Jodid-Ionen /34/), im allgemeinen aber stört diese Reaktion.

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, stellt Brom bei der Aufklärung der zum Teil komplizierten Reaktionsmechanismen des Redoxsystems der p-Phenylendiamine und p-Aminophenole ein wertvolles Oxidationsmittel dar, ohne dessen Einsatz bestimmte Reaktionen nicht zu untersuchen sind.

IV.5. Untersuchung der Symproportionierungsgleichgewichte der tetraalkylierten p-Phenylendiamine

Wie schon in Abschnitt II.1.1. angedeutet, waren die Symproportionierungsgleichgewichte Gegenstand vieler Untersuchungen, wobei die grundlegenden Beziehungen bereits von Michaelis formuliert wurden /41/. Zuverlässige Werte für die Gleichgewichtskonstanten der tetraalkylierten p-Phenylendiamine gibt es bisher jedoch nicht. Zum einen ist eine direkte Messung der Gleichgewichtskonstante K_{5a} (Gleichung (3a) S. 6) nicht ohne weiteres möglich, da das Gleichgewicht weit auf der Seite der Semichinondiimine liegt. Um die Hinreaktion nach Gleichung (3a) untersuchen zu können, ist es zum anderen nötig, die Chinondiimine schnell und quantitativ zu erzeugen, damit man sie mit den p-Phenylendiaminen zur Reaktion bringen kann. Mit den bisher verwendeten Oxidationsmitteln ist dies jedoch nicht möglich.

Die in Abschnitt IV. erläuterten Untersuchungen zeigen jedoch, daß diese Schwierigkeiten bei der Verwendung von Brom als Oxidationsmittel umgangen werden können. Die Messungen gestalten sich sogar sehr einfach. Die Oxidationsgeschwindigkeit mit Brom ist nämlich so groß, daß es genügt, Brom- und p-Phenylendiamin-Lösung in einer Vormischkammer der Strömungsapparatur zusammenzubringen und direkt ohne Verzögerung bis zur letzten Mischkammer durchzuschieben (vgl. Kap. V.1.2.). Wenn die Reaktionslösung die letzte Mischkammer erreicht, liegt das Chinondiimin bereits quantitativ vor und kann mit weiterem p-Phenylendiamin zur Reaktion gebracht werden. Die Meßkurven wurden bei 610 nm aufgenommen, da die Semichinondiimin-Bildung bei dieser Wellenlänge ungestört verfolgt werden kann.

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln soll das Reaktionssystem anhand eines p-Phenylendiamin-Derivats, nämlich des N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamins, erläutert werden, da sich das N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin genauso verhält.

IV.5.1. Die Reaktion der tetraalkylierten p-Phenylendiamine mit ihren Chinondiiminen

Abb. 41 zeigt die zeitaufgelösten Spektren, die man erhält, wenn das Chinondiimin mit p-Phenylendiamin zur Reaktion gebracht wird. Man beobachtet, daß die Bande des Chinondiimins (λ=315 nm) zugunsten der Semichinondiimin-Banden verschwindet.

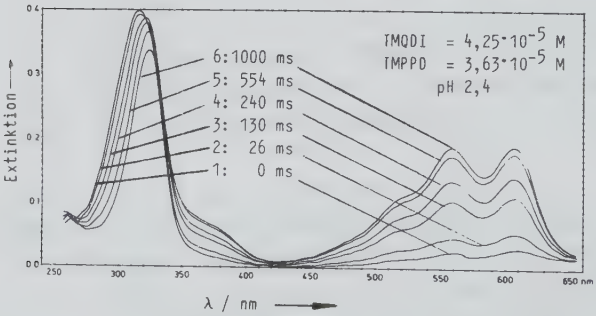


Abb. 41 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPPD) mit den entsprechenden Chinondiimin (TMQDI), Schichtdicke 3mm, T = 25°C, Konzentrationen und pH-Wert s.o.

a) Ermittlung der Extinktionskoeffizienten der Semichinondiimine /44/

Nach Gleichung (3a) S. 6 stehen im Fall der tetraalkylierten PPD-Derivate p-Phenylendiamin und Chinondiimin mit Semichinondiimin im Gleichgewicht, wobei

$$K_{5a} = [SQDI^{+}]^2/[PPD][QDI^{2+}] \qquad (70)$$

Verwendet man als Oxidationsmittel Brom, das wie in Abschnitt IV. gezeigt wurde, das p-Phenylendiamin direkt und irreversibel zum Chinondiimin oxidiert, so besteht zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen $[PPD]$, $[SQDI^+]$, $[QDI^{2+}]$ und den Bruttokonzentrationen (Index "g") folgender Zusammenhang:

$$[PPD]_g = [PPD] + [PPDH^+] + [PPDH_2^{2+}] + [SQDI^+] + [QDI^{2+}]$$

$$= [PPD](K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+] + 1) + [SQDI^+] + [QDI^{2+}]$$

$$= [PPD]UP + [SQDI^+] + [QDI^{2+}] \qquad (71)$$

und

$$[Br_2]_g = [SQDI^+]/2 + [QDI^{2+}] \qquad (72)$$

Da im sichtbaren Spektralbereich nur die Semichinondiimine absorbieren, gilt:

$$[SQDI^+] = E/\varepsilon \cdot d \qquad (73)$$

Substituiert man die in Gleichung (70) vorkommenden Konzentrationen durch die Gleichungen (71-73), so erhält man folgende Parabelgleichung, wenn $x = [Br_2]_g/[PPD]_g$:

$$E/d[PPD]_g = \varepsilon/(4UP/K_{5a} - 1)((1 + 4(x + x^2)(4UP/K_{5a} - 1))^{-1/2} - 1) \qquad (74)$$

Abb. 42 S. 86 zeigt die nach Gleichung (74) erhaltene Auftragung für verschiedene Konzentrationen an N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Zur Ermittlung des Extinktionskoeffizienten ist es zweckmäßig, Gleichung (74) in eine Geradengleichung umzuwandeln:

$$4(x - x^2)/E/d[PPD]_g = 2/\varepsilon + 1/\varepsilon^2(4UP/K_{5a} - 1)(E/d[PPD]_g) \qquad (75)$$

Der Extinktionskoeffizient ergibt sich dann aus dem Ordinatenabschnitt (Abb. 43 S. 86).

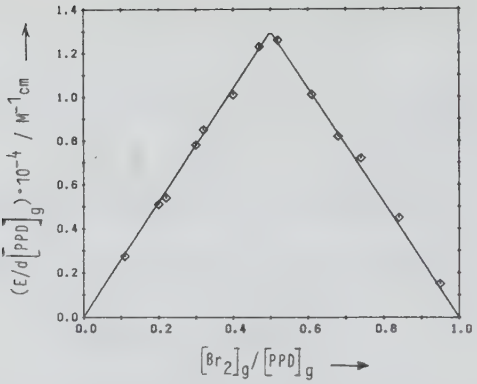


Abb. 42 Auftragung von $E/d\cdot[PPD]_g$ gegen x nach Gleichung (74), wobei $x = [Br_2]_g/[PPD]_g$ ($[PPD]_g = 1{,}23\cdot10^{-4}$ M, d = 3 mm, T = 25°C, pH = 5, λ = 610 nm)

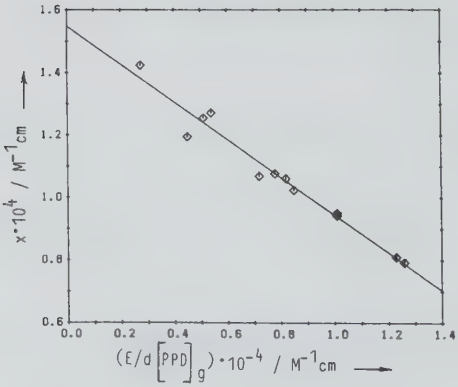


Abb. 43 Auftragung von $4(x-x^2)/d\cdot[PPD]_g$, wobei $x = [Br_2]_g/[PPD]_g$ gegen $E/d\cdot[PPD]_g$ nach Gleichung (75) zur Ermittlung des Extinktionskoeffizienten des Semichinondiimins bei λ = 610 nm (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 42)

Die sich aus den Auftragungen ergebenden Extinktionskoeffizienten für die Semichinondiimine des N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamins und des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Tab. 15 Extinktionskoeffizienten der tetraalkylierten Semichinondiimine

Subst.	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ (nm)
TMSQDI	$1.30 \cdot 10^4$	610
TESQDI	$1.33 \cdot 10^4$	610

b) pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Bisher ging man davon aus, daß bei der Symproportionierung lediglich die unprotonierte Form des p-Phenylendiamins beteiligt ist. Das Geschwindigkeitsgesetz müßte demnach lauten:

$$(1/2)(d[SQDI^+]/dt) = k_{5a}[PPD][QDI^{2+}] \qquad (76)$$

Daraus ergibt sich mit Gleichung (11a) S. 8 für k_{beob}:

$$k_{beob} = k_{5a}/(K_1K_2[H^+]^2+K_1[H^+]+1) = k_{5a}/UP \qquad (77)$$

Bei einer Auftragung von $lg(k_{beob})$ gegen den pH-Wert sollten sich folgende drei Bereiche unterscheiden lassen (vgl. Abb. 1 S. 9):

$pK_1+1 < pH$: Gerade mit Steigung 0

$pK_2+1 < pH < pK_1-1$: Gerade mit Steigung 1

$pH < pK_2-1$: Gerade mit Steigung 2

Für N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (pK_1=6,54; pK_2=2,34) kann dieser Zusammenhang nur in einem pH-Bereich zwischen 0,8 und 3,2 überprüft werden, da für höhere pH-Werte die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß wird. Die Änderung der Geradensteigung von 1 nach 2 sollte sich jedoch erkennen lassen. Abb. 44 zeigt die entsprechende Auftragung.

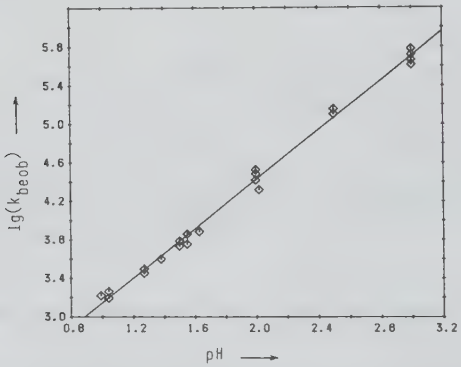


Abb. 44 pH-Abhängigkeit von $lg(k_{beob})$ für die Reaktion des N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamins mit dem entsprechenden Chinondiimin
(T = 25°C, λ = 610 nm, Steigung der eingezeichneten Geraden m = 1,27)
$1{,}08 \cdot 10^{-5}$ M $\leq$ [PPD]$_g$ $\leq$ $6{,}90 \cdot 10^{-5}$ M
$3{,}93 \cdot 10^{-5}$ M $\leq$ [QDI]$_g$ $\leq$ $4{,}66 \cdot 10^{-5}$ M

Das erwartete Abknicken der Geraden kann nicht beobachtet werden. Dies deutet auf eine Beteiligung der einfach protonierten Form des p-Phenylendiamins hin.

c) Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

Legt man das in Abschnitt b) Ausgeführte zugrunde, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

$$\begin{array}{lcl} & \overset{k_{5a}}{\rightleftharpoons} & \\ PPD + QDI^{2+} & & SQDI^+ + SQDI^+ \qquad K_{5a} \qquad (3a) \\ & \underset{k_{-5a}}{\rightleftharpoons} & \\ K_1 \quad +H^+ \uparrow\downarrow -H^+ & & +H^+ \uparrow\downarrow -H^+ \quad K_4 \\ & \overset{k_{5ap}}{\rightleftharpoons} & \\ PPDH^+ + QDI^{2+} & & SQDI^+ + SQDIH^{2+} \qquad K_{5ap} \qquad (78) \\ & \underset{k_{-5ap}}{\rightleftharpoons} & \end{array}$$

Schema 6: Symproportionierung der tetraalkylierten p-Phenylendiamine

Gleichung (76) muß dann erweitert werden, damit der Beteiligung der einfach protonierten Form des p-Phenylendiamins Rechnung getragen wird. Es ergibt sich somit:

$$(1/2)(d[SQDI^+]/dt) = k_{5a}[PPD][QDI^{2+}] + k_{5ap}[PPDH^+][QDI^{2+}] \qquad (79)$$

Mit Gleichung (5b) S. 7 und (11a) S. 8 folgt dann für die Anfangsgeschwindigkeit:

$$(1/2)(d[SQDI^+]/dt)_{t=0} = k_{beob}[PPD]_g[QDI^{2+}]_g \qquad (80)$$

wobei

$$k_{beob} = (k_{5a} + k_{5ap}K_1[H^+])/UP \qquad (81)$$

Multipliziert man Gleichung (81) mit UP (siehe Gleichung (11b) S. 8), so erhält man:

$$k_{beob}UP = k_{5a} + k_{5ap}K_1[H^+] \qquad (82)$$

Trägt man $k_{beob}UP$ gegen $K_1[H^+]$ auf, so sollte sich, falls die gemachten Annahmen richtig sind, eine Gerade ergeben. Der Achsenabschnitt würde k_{5a}, die Steigung k_{5ap} entsprechen. Abb. 45 zeigt die Auftragung gemäß Gleichung (82). Die dargestellten Meßwerte wurden bei konstanter Ionenstärke ermittelt.

Wie man sieht, liegen die Meßpunkte gut auf einer Geraden. Dies bestätigt die in Abschnitt b) geäußerte Vermutung, daß die einfach protonierte Form des p-Phenylendiamins an der Reaktion beteiligt ist.

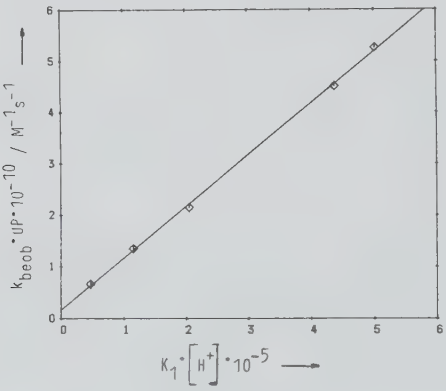


Abb. 45 Auftragung von $k_{beob} \cdot UP$ ($UP = K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+] + 1$) gegen $K_1 \cdot [H^+]$ zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{5a} und k_{5ap} (vgl. Schema 6 S. 89) nach Gleichung (82) S. 89 (Ionenstärke I = 0,3 M)
($T = 25^oC$, λ = 610 nm, dargestellte Punkte: $2,02 \geq pH \geq 0,99$)

Auch die aus Achsenabschnitt und Steigung erhaltenen Werte für $k_{5a} = 1,7 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ und $k_{5ap} = 1,0 \cdot 10^5\ M^{-1}s^{-1}$ (Ionenstärke = 0,3 M) erscheinen durchaus plausibel. Die entsprechenden Werte für das N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin liegen bei $2,1 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ bzw. $1,5 \cdot 10^3\ M^{-1}s^{-1}$ (Ionenstärke = 0,05 M).

d) Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Der zugrunde gelegte Mechanismus sollte ferner durch die Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestätigt werden. Danach müßte die Geschwindigkeitskonstante k_{5a} ionenstärkeunabhängig sein, da bei dieser Reaktion ein ungeladenes Molekül beteiligt ist. Dagegen sollte k_{5ap} eine Ionenstärkeabhängigkeit zeigen, da in diesem Fall ein einfach positives ($PPDH^+$) mit einem zweifach positivem Teilchen (QDI^{2+}) reagiert. Mit anderen Worten, für verschiedene Ionenstärken sollten sich bei Auftragungen wie in Abb. 45 Geraden mit unterschiedlichen Steigungen, jedoch gleichem Achsenabschnitt ergeben. Dieser Sachverhalt wird auch bestätigt, wie Abb. 46 zeigt.

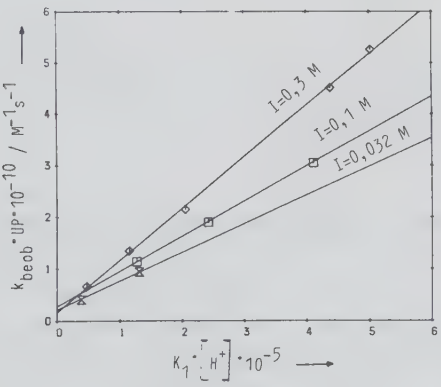


Abb. 46 Auftragung von $k_{beob} \cdot UP$ ($UP = K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+] + 1$) gegen $K_1 \cdot [H^+]$ zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{5a} und k_{5ap} (vgl. Schema 6 S. 89) nach Gleichung (82) S. 89 für verschiedene Ionenstärken I. Der Übersichtlichkeit halber wurden nicht alle vorhandenen Meßwerte eingezeichnet. Die Regressionsgeraden berücksichtigen jedoch sämtliche Meßpunkte.
($T = 25^oC$, $\lambda = 610$ nm, dargestellte Punkte: $2{,}00 \geq pH \geq 0{,}99$)

Wendet man wieder die in Abschnitt IV.3.3. erwähnte Gleichung (69) S. 79 an, so sollte sich bei einer Auftragung des Klammerausdrucks gegen den Logarithmus der für die verschiedenen Ionenstärken aus Abb. 46 S. 91 erhaltenen k_{5ap}-Werte eine Gerade ergeben. Die Steigung dieser Geraden, die dem Produkt der Ladungen der beiden reagierenden Spezies entspricht, müßte auch im vorliegenden Fall den Wert 2 besitzen. Außerdem kann aus dem Achsenabschnitt eine Geschwindigkeitskonstante für die Ionenstärke I = 0 M ermittelt werden. Abb. 47 zeigt die entsprechende Auftragung.

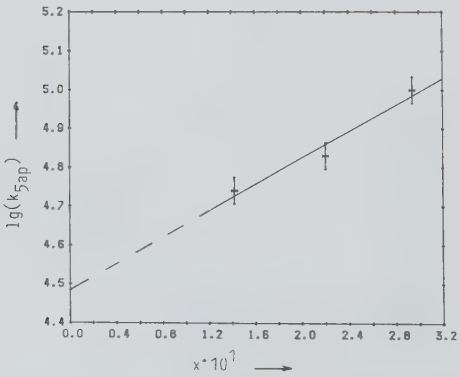


Abb. 47 Auftragung von $lg(k_{5ap})$ gegen x nach Gleichung (69) S. 79, wobei $x = I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0,2I$
(Steigung der eingezeichneten Geraden: m = 1,7)

Die durch die Punkte gelegte Ausgleichsgerade besitzt eine Steigung von 1,7. Die effektive Ladung der Moleküle ist also auch in diesem Fall kleiner als erwartet. Die sich aus dem Ordinatenabschnitt ergebenden Werte für k_{5ap} sind für die beiden p-Phenylendiamin-Derivate in Tab. 16 S. 93 zusammengefaßt.

Tab. 16 Geschwindigkeitskonstanten k_{5a} und k_{5ap} der Symproportionierung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPPD) und N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin (TEPPD) mit den entsprechenden Chinondiiminen (vgl. Schema 6 S. 89) für die Ionenstärke I = 0 M

Subst.	k_{5a} ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{5ap} ($M^{-1}s^{-1}$)
TMPPD	$2{,}2\cdot10^{9}$ ($\pm1\cdot10^{9}$)	$3{,}0\cdot10^{4}$ ($\pm11\%$)
TEPPD	$2{,}1\cdot10^{9}$ ($\pm1\cdot10^{9}$)	$7{,}6\cdot10^{2}$ ($\pm11\%$)

Für k_{5a} ergibt sich deshalb ein so großer Fehler, da die Werte durch Extrapolation auf die Y-Achse erhalten werden (vgl. Abb. 46 S. 91).

IV.5.2. Die Disproportionierung der tetraalkylierten Semichinondiimine

Zur Untersuchung der Disproportionierungsreaktion wurde das entsprechende Semichinondiimin durch Voroxidation mit Brom erzeugt. Dabei wurden die stöchiometrischen Verhältnisse so gewählt, daß ausschließlich das Semichinondiimin entsteht (vgl. Abb. 42 S. 86). Die so erhaltenen Semichinondiimin-Lösungen sind über Stunden stabil. Da die Semichinondiimine der tetraalkylierten p-Phenylendiamine auch präparativ zugänglich sind /21/, können entsprechende Lösungen auch durch Einwaage der Festsubstanz hergestellt werden.

Verringert man sprunghaft den pH-Wert der Semichinondiimin-Lösung, so werden die Gleichgewichte (3a) S. 6 und (78) (Reaktionsschema 6 S. 89) nach links verschoben, und man kann die Geschwindigkeit der Disproportionierung beobachten. Voraussetzung hierfür ist jedoch ein

pH-Sprung um mindestens 2 pH-Einheiten und die Abwesenheit von Puffer in der Reaktionslösung, um eine genügend große pH-Änderung zu erzwingen.

a) pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In Abb. 48 ist der $lg(k_{beob})$ der Disproportionierungsreaktion gegen den pH-Wert für verschiedene Ionenstärken aufgetragen. Man erkennt, daß die Geschwindigkeit mit sinkendem pH-Wert und zunehmende Ionenstärken größer wird. Im untersuchten pH-Bereich besteht jedoch kein linearer Zusammenhang zwischen $lg(k_{beob})$ und pH-Wert. Legt man Schema 6 auf S. 89 zugrunde, so bedeutet dies, daß der pK-Wert für die Protonierung des Semichinondiimins (pK_4) nicht in dem dargestellten pH-Bereich liegt. Ansonsten sollte man bei dieser Auftragung zumindest einen Wendepunkt beobachten. Man darf deshalb davon ausgehen, daß der Wert für pK_4 auf jeden Fall kleiner 0 ist. Die Beschleunigung der Reaktion mit steigender Ionenstärke überrascht nicht, reagieren doch immer positiv geladene Teilchen miteinander.

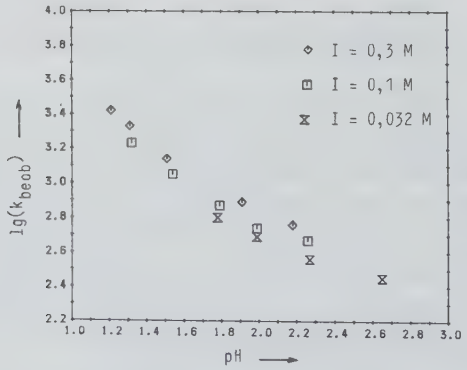


Abb. 48 pH-Abhängigkeit von $lg(k_{beob})$ für die Disproportionierung des Semichinondiimins (N,N,N',N'-Tetramethyl-Derivat) bei verschiedenen Ionenstärken I

b) Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

Nach Schema 6 S. 89 kann für die Disproportionierungsreaktion folgendes Geschwindigkeitsgesetz formuliert werden:

$$-(1/2)(d[SQDI^+]/dt) = (k_{-5a}+k_{-5ap}K_4[H^+])[SQDI^+]^2 \qquad (83)$$

Mit $[SQDI^+] = [SQDI^+]_g/(1+K_4[H^+])$ ergibt sich für die Anfangsgeschwindigkeit:

$$-(1/2)(d[SQDI^+]/dt)_{t=0} = (k_{-5a}+k_{-5ap}K_4[H^+])/(1+K_4[H^+])^2[SQDI^+]_g^2 \qquad (84)$$

wobei

$$k_{beob} = (k_{-5a}+k_{-5ap}K_4[H^+])/(1+K_4[H^+])^2 \qquad (85)$$

Eine Auftragung von $k_{beob}(1+K_4[H^+])^2$ gegen $[H^+]$ sollte demnach eine Gerade ergeben, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt $k_{-5ap}K_4$ und k_{-5a} ermittelt werden kann. Man findet jedoch nur einen linearen Zusammenhang der Meßpunkte, wenn der Ausdruck $(1+K_4[H^+])^2$ gleich 1 ist. Im untersuchten pH-Bereich ist dies für K_4-Werte kleiner 0.1 M^{-1} der Fall. Die in Abschnitt a) geäußerte Vermutung, der pK_4-Wert müsse zumindest kleiner 0 sein, wird dadurch bestätigt. Es genügt also, k_{beob} gegen die H^+-Konzentration aufzutragen, um k_{-5a} und $k_{-5ap}K_4$ zu ermitteln. Die Bestimmumg von K_4 und damit k_{-5ap} ist nicht möglich. Abb. 49 S. 96 zeigt die entsprechende Auftragung für verschiedene Ionenstärken. In Tab. 17 S. 96 sind die daraus resultierenden Werte für k_{-5a} und $k_{-5ap}K_4$ zusammengefaßt.

Neben dem in Schema 6 S. 89 dargestellten Mechanismus wäre auch noch eine andere Reaktionsmöglichkeit denkbar, die die vorgelagerte Protonierung des Semichinondiimins nicht beinhaltet (Schema 7 S. 97).

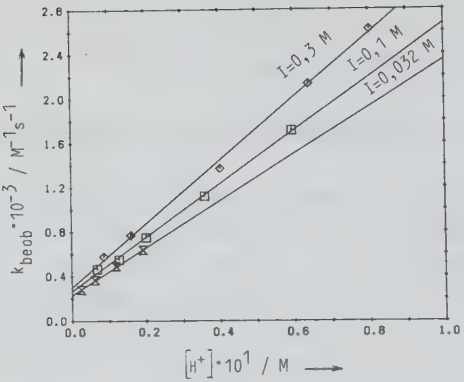


Abb. 49 Auftragung von k_{beob} gegen $[H^+]$ zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{-5a} und $k_{-5ap} \cdot K_4$ (vgl. Schema 6 S. 89) der Disproportionierung des Semichinondiimins (N,N,N',N'-Tetramethyl-Derivat) für verschiedene Ionenstärken

Tab. 17 Aus Abb. 49 ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Disproportionierung des Semichinondiimins (N,N,N',N'-Tetramethyl-Derivat, vgl. Schema 6 S. 89)

Ionenstärke (M)	k_{-5a} ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{-5ap}K_4$ ($M^{-2}s^{-1}$)
0,3	$3,0 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^4$
0,1	$2,7 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^4$
0,032	$2,3 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^4$

$$\begin{array}{lcl} & \overset{k_{5a}}{\rightleftharpoons} & \\ PPD + QDI^{2+} & & 2\ SQDI^{+} \qquad K_{5a} \qquad (3a) \\ & \underset{k_{-5a}}{\rightleftharpoons} & \\ K_1 \quad +H^+ \Big\uparrow \Big\downarrow -H^+ & & \\ & \overset{k_{5ap}}{\rightleftharpoons} & \\ PPDH^+ + QDI^{2+} & & 2\ SQDI^{+} + H^+ \qquad K_{5ap} \qquad (86) \\ & \underset{k_{-5ap}}{\rightleftharpoons} & \end{array}$$

Schema 7: Symproportionierung der tetraalkylierten p-Phenylendiamine

Auf den ersten Blick scheint dieser Mechanismus unwahrscheinlich zu sein, da für die Rückreaktion in Gleichung (86) das Zusammentreffen dreier Teilchen nötig ist. Berücksichtigt man dagegen, daß die maximale Entfernung eines H^+-Ions von einem Semichinondiimin, betrachtet man beide als punktförmige Teilchen, bei pH 1 nur etwa 13 Å beträgt (Abstand zweier Wassermoleküle etwa 1,5 Å), so scheint ein "Dreierstoß" aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Protons ohne weiteres möglich.

Der sich aus diesem Mechanismus ergebende Ausdruck für k_{beob} lautet dann:

$$k_{beob} = k_{-5a} + k_{-5ap}[H^+] \qquad (87)$$

Man erhält also eine Auftragung, die mit der in Abb. 49 S. 96 identisch ist. Die Steigung würde jedoch nicht dem Produkt aus $k_{-5ap}K_4$ entsprechen, sondern direkt k_{-5ap}.

c) Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Wie aus Abschnitt b) hervorgeht, kann aufgrund der dort angestellten Überlegungen nicht zwischen den beiden vorgeschlagenen Mechanismen unterschieden werden. In diesem Abschnitt soll deshalb untersucht

werden, ob nicht aufgrund der Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktion doch eine Unterscheidung möglich ist.

Betrachtet man beide Mechanismen, so sollte in jedem Fall Achsenabschnitt und Steigung und damit die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Ionenstärke größer werden, da zwei positiv geladene Teilchen miteinander reagieren. Dies kann auch aus Abb. 49 S. 96, die für beide Mechanismen Gültigkeit besitzt, entnommen werden. Interessant ist jedoch die Größe der Beschleunigung, da sich die beiden postulierten Mechanismen darin unterscheiden sollten. Dies betrifft nur die Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_{-5ap}, da die Rückreaktion nach Gleichung (3a) S. 6 in beiden Fällen die gleiche ist.

Nach Schema 6 S. 89 entspricht die Steigung der Geraden in Abb. 49 S. 96 dem Produkt von k_{-5ap} und K_4 für die jeweilige Ionenstärke. Die Gleichgewichtskonstante K_4 sollte dabei die gleiche Ionenstärkeabhängigkeit zeigen, wie sie für K_2 in Gleichung (14) S. 11 formuliert wurde. Für $k_{-5ap}K_4$ ergibt sich dann:

$$k_{-5ap}K_{4,I} = k_{-5ap}K_{4,I=0}f_{(SQDI^+)}f_{(H^+)}/f_{(SQDIH^{2+})} = k_{-5ap}K_{4,I=0}f_I \quad (88)$$

Mit der von Davies angegebenen Beziehung /49/ (Gleichung (13) S. 10) läßt sich der Faktor f_I für jede Ionenstärke berechnen. Nach Gleichung (88) ist es somit möglich, ohne die Kenntnis von K_4 die Ionenstärkeabhängigkeit von k_{-5ap} zu überprüfen. In Tab. 18 S. 99 sind die Werte für die Auftragung nach Gleichung (69) S. 79 (Abb. 50 S. 100) zusammengestellt.

Die so erhaltenen Werte von $lg(k_{-5ap}K_{4,I=0})$ zeigen schon bei oberflächlicher Betrachtung eine nur geringfügige Ionenstärkeabhängigkeit, wobei sogar ein Kleinerwerden von k_{-5ap} mit steigender Ionenstärke gefunden wird (Abb. 50 S. 100). Dies widerspricht grundlegend dem vorgeschlagenen Mechanismus in Schema 6 S. 89. Dort wird nämlich vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{-5ap} für die Reaktion eines doppelt positiv geladenen ($SQDIH^{2+}$) mit einem einfach positiv geladenen Teilchen ($SQDI^+$) gilt. Mit steigender Ionenstärke sollte deshalb k_{-5ap} größer werden.

Tab. 18 Werte zur Überprüfung der Ionenstärkeabhängigkeit von k_{-5ap} nach Reaktionsschema 6 S. 89 (N,N,N',N'-Tetramethyl-Derivat)

Ionenstärke (M)	$lg(f_I)$	$lg(k_{-5ap}K_{4,I})$	$lg(k_{-5ap}K_{4,I=0})$
0,3	0,32	4,45	4,13
0,1	0,24	4,38	4,14
0,032	0,15	4,32	4,17

Legt man dagegen den in Schema 7 S. 97 postulierten Mechanismus zugrunde, so entsprechen die aus Abb. 49 S. 96 entnommenen Steigungen direkt der Geschwindigkeitskonstanten k_{-5ap}. Die gefundene Ionenstärkeabhängigkeit der Rückreaktion in Gleichung (86) S. 97 ist also ausschließlich mit k_{-5ap} verknüpft. Modifiziert man Gleichung (69) S. 79 durch Einführen einer zusätzlichen Ladungszahl z_c ("Dreierstoß"), so sollte aus einer entsprechenden Auftragung eine Steigung von ungefähr 1 resultieren, da das Produkt der Ladungszahlen $z_a z_b z_c$ nach dem vorgeschlagenen Mechanismus 1 ergibt. Aus der in Abb. 50 S. 100 dargestellten Auftragung ergibt sich für die Steigung der Geraden ein Wert von 0,8, der wegen der schon in Abschnitt IV.3.3.c) diskutierten Gründe (induktive Effekte) durchaus den Erwartungen entspricht. Offensichtlich erfolgt die Disproportionierung des Semichinondiimins tatsächlich nach dem Mechanismus, der den Dreierstoß beinhaltet.

Untersucht man die Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{-5a} mittels Gleichung (69) S. 79, so ergibt sich für das Produkt der Ladungen $z_a z_b$ ebenfalls ein Wert von 0,8 (Abb. 51 S. 100). Nach dem zugrundegelegten Mechanismus sollte sich auch hier ein Wert von 1 ergeben.

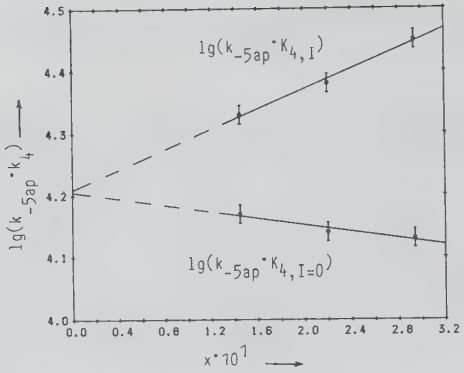


Abb. 50 Auftragung des Logarithmus von $k_{-5ap} \cdot K_{4,I}$ und $k_{-5ap} \cdot K_{4,I=0}$ (vgl. Schema 6 S. 89) gegen x nach Gleichung (69) S. 79, wobei $x = I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0{,}2I$ (eingezeichnete Werte siehe Tab. 18 S. 99)

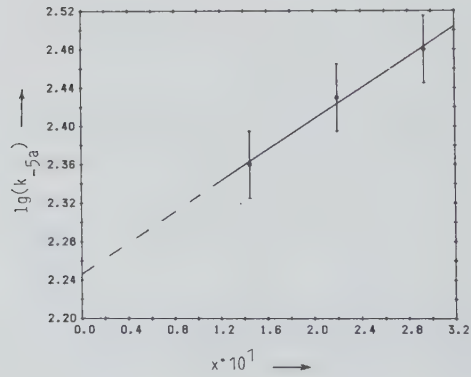


Abb. 51 Auftragung des Logarithmus von k_{-5a} (vgl. Schema 7 S. 97) gegen x nach Gleichung (69) S. 79, wobei $x=I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0{,}2I$ (eingezeichnete Werte siehe Tab. 17 S. 96)

In Tab. 19 sind noch einmal alle ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Ionenstärke I = 0 M zusammengestellt.

Tab. 19 Geschwindigkeitskonstanten der Sym- und Disproportionierung (vgl. Schema 7 S. 97) für N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPPD) und N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin (TEPPD) sowie die daraus resultierenden Gleichgewichtskonstanten (Ionenstärke I = 0 M)

Subst.	k_{5a} ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{-5a} ($M^{-1}s^{-1}$)	K_{5a} -	k_{5ap} ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{-5ap} ($M^{-2}s^{-1}$)	K_{5ap} (M)
TMPPD	$2{,}2\cdot10^{9}$	$1{,}8\cdot10^{2}$	$1{,}2\cdot10^{7}$	$3{,}0\cdot10^{4}$	$1{,}6\cdot10^{4}$	1,9
TEPPD	$2{,}1\cdot10^{9}$	$1{,}3\cdot10^{2}$	$1{,}6\cdot10^{7}$	$7{,}6\cdot10^{2}$	$5{,}0\cdot10^{4}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$
Fehler	($\pm1\cdot10^{9}$)	($\pm$6%)		($\pm$11%)	($\pm$8%)	

Wie aus Tab. 19 hervorgeht, findet man für die Symproportionierung der tetraalkylierten p-Phenylendiamine eine Gleichgewichtskonstante K_{5a}, die verhältnismäßig groß ist. Der von P. Pluschke /45/ aus elektrochemischen Messungen abgeschätzte Wert ($1\cdot10^{7}$) stimmt gut mit dem aus den kinetischen Experimenten überein. Die Symproportionierungskonstanten der unsymmetrisch substituierten p-Phenylendiamin-Derivate wurden von U. Nickel /44/ bestimmt. Sie sind jedoch nicht direkt mit denen der tetraalkylierten p-Phenylendiamine vergleichbar, da sie eine andere Dimension (M^{-1}) besitzen (vgl. Gleichung (3b) S. 6). Dies gilt auch für die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion, für die im Fall der dialkylierten p-Phenylendiamine eine komplizierte pH-Abhängigkeit (je nach pH-Bereich Säure- oder Basenkatalyse) gefunden

wird /38/. Rechnet man die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in pH-abhängige Konstanten um /50/, so sind diese mit den Werten aus Tab. 19 vergleichbar. Dabei zeigt sich, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Symproportionierung der tetraalkylierten p-Phenylendiamine je nach pH-Wert um mindestens 4 Zehnerpotenzen größer ist als die der unsymmetrisch substituierten Verbindungen (vgl. /50/). Die Geschwindigkeitskonstante für die Disproportionierung liegt in etwa der gleichen Größenordnung wie die der dialkylierten p-Phenylendiamine.

Interessant ist, daß zwischen zwei so hochsymmetrischen und völlig identischen Molekülen wie den tetraalkylierten Semichinondiiminen, die zusätzlich noch gleichsinnig geladen sind, überhaupt ein Elektronenübergang (Disproportionierung) stattfindet. Für Elektronenübertragungsreaktionen wurde von R. A. Marcus /94-97/ eine Theorie entwickelt, die ursprünglich für anorganische Redoxprozesse abgeleitet worden war. Sie erlaubt anhand von einfachen Modellvorstellungen Aussagen über experimentell zugängliche Größen wie z.B. Geschwindigkeitskonstanten derartiger Reaktionen. Wesentliche Annahmen der Theorie von R.A. Marcus sind:

- Während der Elektronenübertragung dürfen Bindungen weder gebrochen noch geknüpft werden.

- Es gilt das Frank-Condon-Prinzip (Elektronenübertritt erfolgt in ca. 10^{-16} s, während die Kernbewegungen ca. 10^{-13} s benötigen).

- Zum Zeitpunkt des Elektronenübertritts befinden sich die beiden reagierenden Moleküle energetisch im gleichen Zustand.

- Die Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um den Übergangszustand zu erreichen, wird durch Umorientierung von Bindungslängen und Bindungswinkeln (innere Reorganisierungsenergie λ_i) sowie durch Änderung des Solvatationszustandes der Moleküle (äußere Reorganisationsenergie λ_o) aufgebracht.

Das Gesamtsystem aus n Atomen wird durch 3n Koordinaten beschrieben, wobei jede Kernkonfiguration eine bestimmte potentielle Energie besitzt. Damit ergibt sich ein 3n+1 dimensionaler Vektorraum. In diesem Raum bilden alle möglichen Zustände der Reaktanden (R) und der Produkte (P) einen 3n dimensionalen Unterraum. Diese Unterräume können in erster Näherung durch Parabeln veranschaulicht werden (Abb. 52). Der Schnittpunkt der beiden Parabeln, in dessen Nähe der eigentliche Elektronenübergang stattfindet, bildet einen 3n-1 dimensionalen Unterraum.

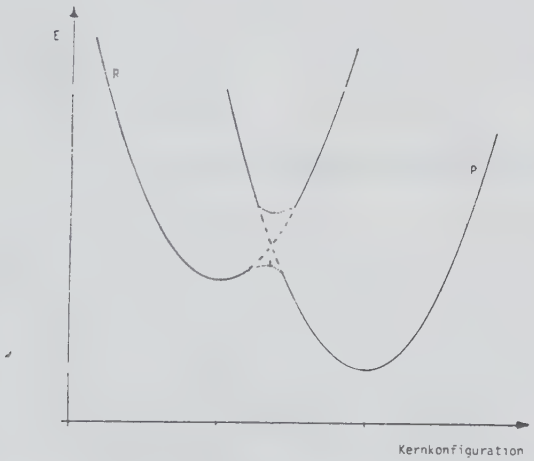


Abb. 52 Energieprofil einer Elektronenübertragungsreaktion

Nach R. A. Marcus gilt für die Geschwindigkeitskonstante k eines Elektronenaustausches zwischen zwei Molekülen:

$$\ln(k)=\ln(\varkappa)+\ln(Z)-((w^R+w^P)/2+(\lambda_i+\lambda_o)/4+\Delta G'/2+(\Delta G')^2/4(\lambda_i+\lambda_o))/RT \quad (88)$$

$$\text{mit } \Delta G' = \Delta G^o+w^P-w^R \quad (89)$$

wobei $\varkappa$ einen Transmissionsfaktor (enthält u.a. die Steigungen der Parabeln R und P im Schnittpunkt), Z den Frequenzfaktor einer bimolekularen Reaktion (abschätzbar mit der gaskinetischen Gleichung für

den Stoßfaktor harter Kugeln), w^R und w^P den jeweiligen Arbeitsterm, um die Reaktanden zu nähern bzw. die Produkte voneinander zu entfernen und λ_i und λ_o die innere und äußere Reorganisationsenergie darstellt.

Für die Geschwindigkeitskonstante ist der in Klammern stehende Ausdruck in Gleichung (88) maßgebend. Die betragmäßig größten Werte für die betrachtete Symproportionierungsreaktion sind die beiden äußeren Reorganisationsenergien (λ_o) für den Übergang PPD/SQDI und QDI/SQDI (jeweils etwa 50-70 kJ/mol, vgl. /98/) und ΔG^o (ca. -40 kJ/mol). Die Werte für λ_i bzw. w^P liegen bei etwa 5-15 kJ/mol bzw. ca. -5 kJ/mol, während w^R vernachlässigt werden kann, da ein ungeladenes Teilchen (PPD) an der Reaktion beteiligt ist. Mit $\varkappa \approx 1$ und $Z \approx 10^{11}\ M^{-1}s^{-1}$ /99/ können die Geschwindigkeitskonstanten k_{5a} und k_{-5a} abgeschätzt werden, wobei man Werte erhält, die in der Größenordnung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen.

Auf die Symproportionierungsreaktion, an der das protonierte p-Phenylendiamin beteiligt ist (k_{5ap}), kann die Marcustheorie nicht angewendet werden, da bei dieser Reaktion eine Bindung gelöst wird (Abspaltung eines H^+-Ions). Rein qualitativ betrachtet, ist es jedoch nicht verwunderlich, daß k_{5ap} kleiner ist als k_{5a} (vgl. Tab. 19 S. 101), da das p-Phenylendiamin eine positive Ladung trägt, wodurch die Abgabe eines Elektrons erschwert ist, und zusätzlich bei der Reaktion noch ein Proton abgespaltet werden muß (vgl. Schema 7 S. 97). Die Geschwindigkeitskonstanten für die Disproportionierung (k_{-5ap} und k_{-5a}) sind nicht direkt vergleichbar, da sie unterschiedliche Benennungen besitzen.

V. Experimentelles

V.1. Apparatives

V.1.1. Spektralphotometer für langsame Reaktionen

Für die optische Verfolgung von Reaktionen mit Halbwertszeiten größer 1 Sekunde wurde ein käufliches Spektralphotometer des Typs UVIKON 810 der Firma KONTRON verwendet, das mit einer kleinen selbstgebauten Mischapparatur aus V4A-Stahl ausgerüstet war, die das Mischen von zwei Lösungen ermöglicht.

V.1.2. Strömungsapparatur für schnelle Reaktionen

Für schnelle Reaktionen (Halbwertszeiten größer 2 ms) stand eine Strömungsapparatur zur Verfügung, die von Dr. U. Nickel in Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt des Instituts entwickelt und gebaut worden war. Diese Apparatur erlaubt es, bis zu 6 verschiedene Lösungen zu mischen, wobei es durch den Einbau von Umwegleitungen möglich ist, auch instabile Stoffe zu erzeugen, die dann geeignet zur Reaktion gebracht werden können /27,82/. Um auch Reaktionen unter extremen Bedingungen verfolgen zu können, wurden beim Bau der Apparatur nur Materialien verwendet, die sowohl gegen starke Säuren als auch Laugen resistent sind sowie Messungen mit Halogenlösungen ermöglichen. Zum Einsatz kamen hier Materialien wie Glas, Glaskeramik, Hostaflon, Teflondichtungen und teflonbeschichtete O-Ringe.

Im folgenden soll anhand von Abb. 53 S. 106 der Aufbau und die Funktionsweise der Apparatur erläutert werden.

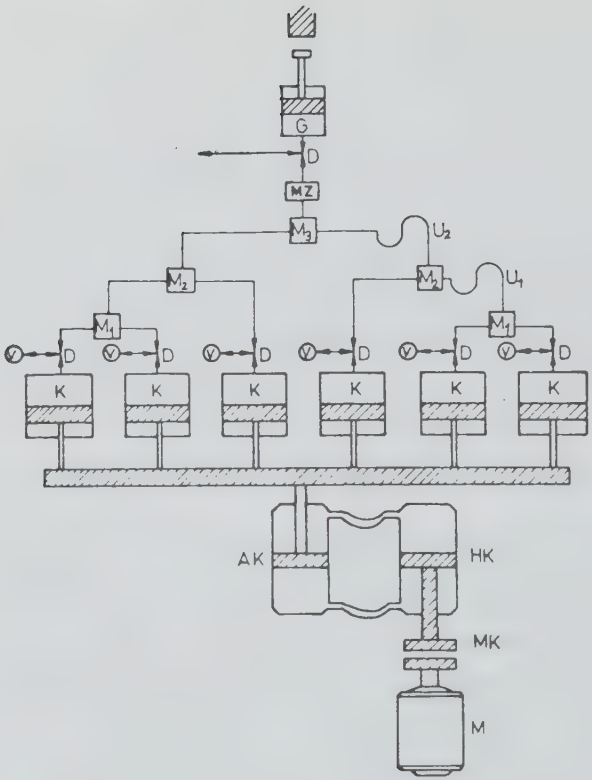


Abb. 53 Schematische Darstellung der Strömungsapparatur

M = stufenlos verstellbarer Motor
MK = Magnetkupplung
HK = Hydraulikkolben
AK = Antriebskolben
K = Zylinder mit Hostaflonkolben
V = Vorratsgefäße
D = Dreiwegehähne
M_i = Mischkammern
U_i = Umwegleitungen
MZ = Meßzelle
G = Gegenspritze

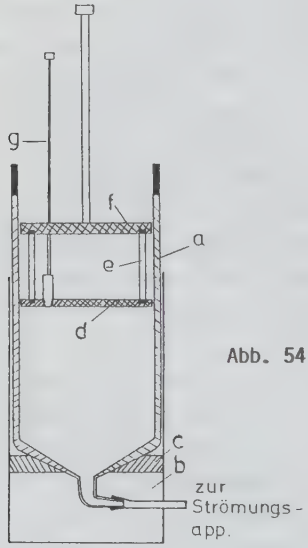
Auf einer kreisförmigen Platte sind sechs Kolben (K) montiert, die von einem Elektromotor (M), dessen Drehzahl stufenlos verstellbar ist, über eine Magnetkupplung (MK) und eine zwischengeschaltete Hydraulik (HK, AK) nach oben oder unten bewegt werden können. Dabei wird im Falle einer Abwärtsbewegung Lösung aus den Vorratsgefäßen (V) in die Kolbenräume gesaugt. Eine Sicherheitsschaltung sorgt dafür, daß dies nur möglich ist, wenn sich die manuell zu betätigenden Dreiwegehähne (D) in der richtigen Stellung befinden, um ein Zurücksaugen der Lösung aus der Apparatur zu vermeiden. Bei der Aufwärtsbewegung der Kolben gelangen die Lösungen je nach Stellung der Dreiwegehähne entweder zurück in die Vorratsgefäße oder werden durch die Mischkammern (M_1 - M_3) in die Auffangspritze (G) geschoben. Ist die Auffangspritze gefüllt, wird von einem optischen Endabschalter der Elektromotor ausgekuppelt und über einen Mikroschalter ein Impuls erzeugt, der das Detektionssystem aktiviert. Etwa 1 cm hinter der letzten Mischkammer (M_3) strömt die Lösung an zwei Quarzglasfenstern vorbei (Schichtdicke 3 mm). Dort kann dann der Reaktionsverlauf optisch verfolgt werden.

Eine Besonderheit der Apparatur besteht darin, daß sich im rechten Teil zwischen den Mischkammern M_1 und M_2 sowie M_2 und M_3 zwei Umwegleitungen (U_1, U_2) befinden, so daß die Lösung verzögert in die letzte Mischkammer gelangt. Schnelle vorgelagerte Gleichgewichte können sich dann bis dahin einstellen. Bei langsamen Vorreaktionen hat man zusätzlich die Möglichkeit, den Elektromotor auszukuppeln, bevor die Gegenspritze gefüllt ist. Nach Verstreichen einer bestimmten Zeit, die frei wählbar ist, kann dann durch nochmaliges Vorschieben die abreagierte Lösung in der letzten Mischkammer zur Reaktion gebracht werden. Dies ermöglicht instabile Zwischenverbindungen in den Umwegleitungen zu erzeugen und in der Mischkammer M_3 mit anderen Reaktionspartnern zusammenzubringen.

Alle Teile der Apparatur, die mit den Lösungen in Kontakt kommen, sind thermostatisierbar. Die kürzeste erreichbare Totzeit beträgt 2 ms.

Für die Bromlösung wurde ein spezielles Vorratsgefäß, das in Abb. 54 S. 108 dargestellt ist, verwendet. Es besteht aus einem Glaskolben mit beweglichem Teflonstempel, der direkt auf der Flüssigkeitsoberfläche aufliegt. Dadurch wird ein Entweichen des Broms in den Gasraum

verhindert. Außerdem verhalten sich die Materialien des Gefäßes gegenüber dem Halogen inert. Eine Reaktion der Halogenlösung mit dem bisher verwendeten V4A-Behältern /38/ konnte dagegen nicht völlig ausgeschlossen werden.



a - Glaszylinder
b - Standzylinder aus V4A
c - Halterung (PVC)
d - Teflonkolben mit O-Ring (Perbunan)
e - Abstandshalter
f - Führungsplatte (PVC)
g - Entlüftungsschraube

Abb. 54 Vorratsgefäß für Bromlösungen

V.1.3. Vormischapparatur für Konzentrationsvariationen

Für Konzentrationsvariationen stand eine Vormischapparatur zur Verfügung, die von M. Goez konzipiert /83/ und in der mechanischen Werkstatt des Instituts gebaut worden war. Sie wird statt eines Vorratskolbens an die Strömungsapparatur angeschlossen und gestattet, eine Stammkonzentration zwischen 0/15 und 15/15 bei einer Schrittweite von 1/15 zu variieren. Speziell im Fall einer Variation der Bromkonzentration bringt dies große Vorteile, da nur eine Lösung hergestellt und optisch titriert werden muß (vgl. V.2.2.). Ansonsten hätte jede einzelne Lösung neu angesetzt und titriert werden müssen, da wegen des hohen Dampf-

drucks des Broms das Herstellen einer Verdünnungsreihe durch Abpipettieren nicht möglich ist.

V.1.4. Das Detektionssystem

Prinzipiell standen zwei Varianten zur Verfügung. Zum einen ein System, das erlaubt, kinetische Spektren aufzunehmen, und das speziell zur Aufklärung unbekannter Reaktionen benutzt wurde, zum anderen die herkömmliche Detektion bei einer Wellenlänge mittels Monochromator. Letztgenanntes System wurde vor allem für routinemäßige kinetische Untersuchungen verwendet.

a) Apparatur zur schnellen Aufnahme kinetischer Spektren

Abb. 55 zeigt das Blockschaltbild dieses Detektionssystems bestehend aus Lampe mit Rückkopplung, Abgleichsfilter, Spektrometereinheit, Vielkanalanalysator Typ TN-1710 der Firma Tracor Northern, Rechner und Diskettenstation.

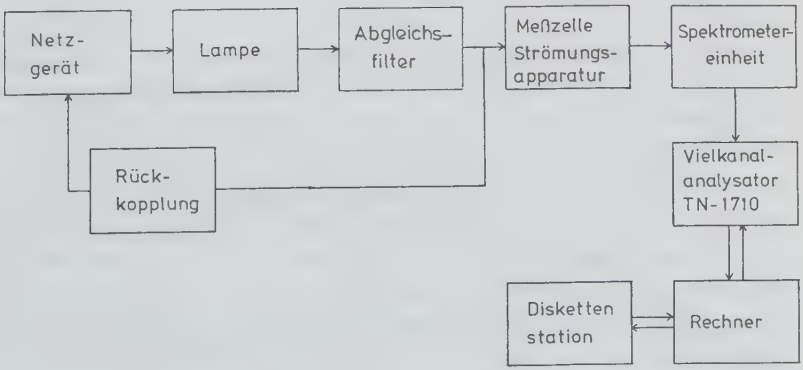


Abb. 55 Blockschaltbild des Detektionssystems zur Aufnahme zeitaufgelöster Spektren

Bei der Lampe handelt es sich um eine Xenon-Hochdruck-Lampe des Typs XBO 150 W/S der Firma OSRAM, die in einem Lampengehäuse der Firma PRA montiert ist. Ein elliptischer Aluminiumspiegel mit SiO-Beschichtung gewährleistet hohes Reflexionsvermögen im UV-Bereich. Wegen der starken Ozonentwicklung und deren negativen Auswirkungen auf die Haltbarkeit der Spiegeloberfläche wird das Lampengehäuse mit Stickstoff gespült. Ferner wurde die Spiegelhalterung mit einer Wasserkühlung ausgerüstet, was die Haltbarkeit des Spiegels ebenfalls wesentlich erhöht. Entscheidend für die Lichtausbeute ist die genaue Justierung des Spiegels nach den Angaben der Herstellerfirma.

Zur Stabilisierung des Lichtbogens der Xenon-Hochdruck-Lampe wird ein Rückkopplungssystem verwendet. Entscheidend ist jedoch, daß direkt das Meßlicht erfaßt wird. Dies erreicht man durch Verwendung eines zweiarmigen Lichtleiters, der einen Teil des Meßlichts zu einer Photodiode führt (siehe Abb. 58 S. 112), die dann das Netzgerät der Lampe ansteuert.

Um eine übermäßige Erwärmung des Lichtleiters zu vermeiden, ist unmittelbar hinter der Lampe eine wassergekühlte Wärmeschutzküvette angebracht (vgl. Abb. 58 S. 112), die mit bidestilliertem Wasser gefüllt ist.

Von entscheidender Bedeutung ist die Anpassung der Lichtintensität der Lampe an die Kennlinie des Detektors (Photodiodenzeile). Die Empfindlichkeit der Diodenzeile fällt nämlich von 550 nm zu niedrigeren Wellenlängen hin stark ab (vgl. Abb. 56 S. 111), gleichzeitig ist die Lichtintensität der Lampe im sichtbaren Spektralbereich am größten (vgl. Abb. 57 S. 111). Dies führt dazu, daß im Sichtbaren sehr schnell die Sättigungsgrenze der Diodenzeile erreicht wird, während im UV-Bereich die Lichtintensität viel zu gering ist, um ein vernünftiges Spektrum zu erhalten. Die Lösung des Problems besteht darin, die Lichtintensität der Lampe im sichtbaren Spektralbereich stark abzuschwächen, ohne daß dabei auch der UV-Anteil des Lichts vermindert wird. Der Eingangsspalt der Spektrometereinheit (vgl. Abb. 59 S. 113) kann dann wesentlich weiter geöffnet werden, wodurch auch der UV-Bereich der Messung zugänglich wird.

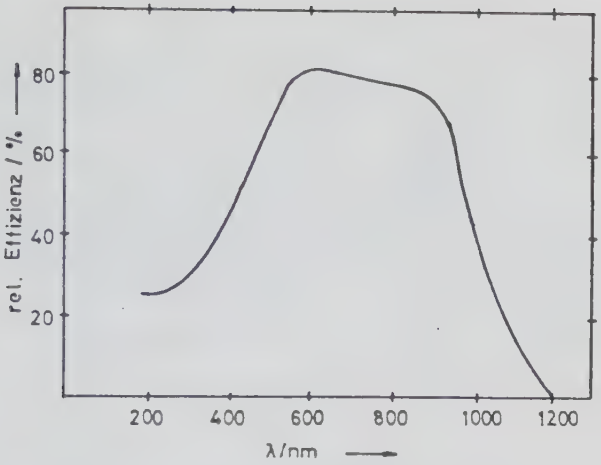


Abb. 56 Kennlinie der Photodiodenzeile

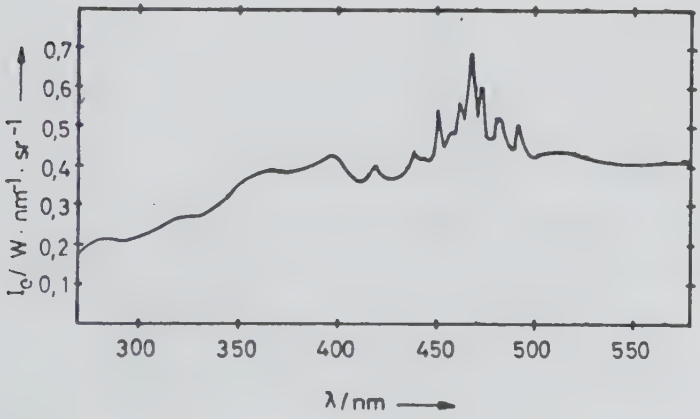


Abb. 57 Spektrale Intensitätsverteilung der Xenon-Hochdruck-Lampe

Die Anpassung der Lichtintensität der Lampe an die Kennlinie der Diodenzeile erfolgt durch Einschieben eines geeigneten Filters in den Strahlengang der Lampe mittels der dafür vorgesehenen Filterhalterung (vgl. Abb. 58). Verwendet wird ein Farbglasfilter des Typs UG 5 der Firma Schott, der zwar einen hohen Transmissionsgrad im UV-Bereich aufweist, für sichtbares Licht aber fast undurchlässig ist. Das Farbglas darf also nur soweit in den Strahlengang der Lampe eingeschoben werden, daß auch noch genügend ungefiltertes Licht auf den Lichtleiter fällt.

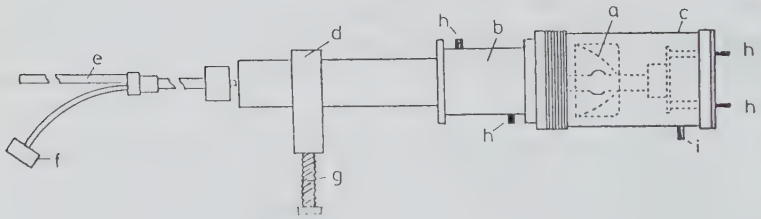


Abb. 58 Aufbau der Xenon-Hochdruck-Lampe

a - elliptischer Spiegel
b - Wärmeschutzküvette
c - Lampengehäuse
d - Filterhalter
e - geteilter Lichtleiter
f - Photodiode
g - Einstellschraube f. Farbglasfilter
h - Wasserkühlung
i - N_2-Zuleitung

Nach Durchgang durch die Meßzelle wird das Licht über einen weiteren Lichtleiter in die Spektrometereinheit geführt. Durch einen verstellbaren Spalt fällt es dann auf einen Planspiegel und von dort aus auf ein gekrümmtes Gitter der Firma Yvon Jobin, welches das entstehende Spektrum auf eine Photodiodenzeile vom Typ RL256 EC/17 abbildet. Der optische Strahlengang ist in Abb. 59 S. 113 dargestellt.

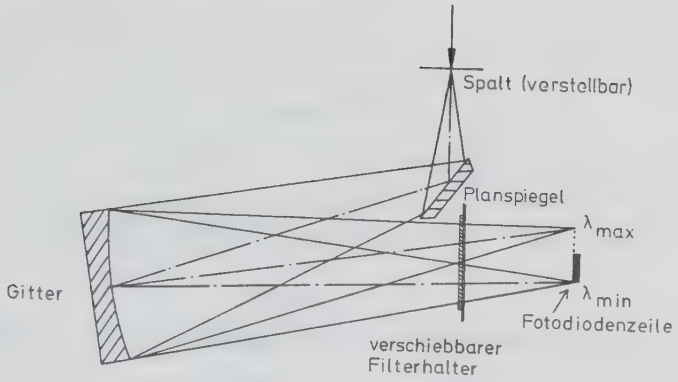


Abb. 59 Optischer Strahlengang der Spektrometereinheit
(Brennweite des Gitters: f = 200 mm)

Zwischen Gitter und Diodenzeile ist ein weiterer horizontal verschiebbarer Filterhalter angebracht. Er trägt zwei nebeneinander angeordnete Filter der Typen UG 5 und GG 385 der Firma Schott. Der Filter GG 385 dient zum Ausfiltern von Licht höherer Ordnungen, der Filter UG 5 eliminiert Falschlicht aus dem sichtbaren Spektralbereich, das sich im UV-Bereich störend bemerkbar macht. Durch den Einsatz der beiden Farbgläser kann der Falschlichtanteil, der zu einer Verfälschung der Extinktionswerte führt, stark gesenkt werden.

Das Kernstück des Detektionssystems ist die Photodiodenzeile. Sie besteht aus 256 Siliziumdioden, die auf einer Fläche von 12,5 × 0,5 mm untergebracht sind. Fällt Licht auf eine Photodiode, so wird über sie ein Kondensator entladen. Gemessen wird anschließend der Nachladestrom, der dann proportional der Belichtung ist. Abb. 60 S. 114 zeigt das entsprechende Schaltbild.

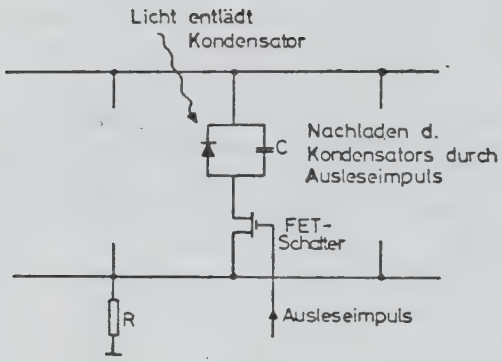


Abb. 60 Schaltbild der Photodiodenzeile

Die Photodiodenzeile erfaßt aufgrund der Spezifikation des verwendeten Gitters einen Wellenlängenbereich von insgesamt 310 nm. Da sie sich verschieben läßt, ist es möglich, aus dem gesamten Spektralbereich jeweils 310 nm herauszugreifen. Die kleinste erfaßbare Wellenlänge liegt bei etwa 250 nm, die größte bei 750 nm.

Die Steuerung der Diodenzeile und die Meßwerterfassung wird vom Vielkanalanalysator TN-1710 vorgenommen. Das Auslesen und die digitale Abspeicherung der Information einer Photodiode dauert 10 μs, d.h. zur Aufnahme eines Spektrums werden im kürzesten Fall 2,6 ms benötigt. Dieser Wert entspricht etwa der Totzeit der Strömungsapparatur (2 ms). Eine Möglichkeit, die für eine Aufnahme benötigte Zeit zu verkürzen, besteht darin, nicht mehr alle Dioden abzfragen, sondern nur den Bereich aus dem Spektrum herauszugreifen, der für die Reaktion interessant ist.

Der Vielkanalanalysator verfügt insgesamt über 4096 Speicherplätze, die in 16 Blocks unterteilt sind, wobei bei der hier verwendeten Anordnung jeder Block ein Spektrum aufnehmen kann. Ein Spektrum wird immer dann

registriert, wenn an dem dafür vorgesehenen Triggereingang des Vielkanalanalysators ein entsprechendes Signal anliegt. Dieses Signal wird direkt vom Rechner erzeugt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, auch nichtlineare Spektrenabfolgen zu realisieren.

Der Einsatz des Detektionssystems erfordert ein Meßprogramm, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Dadurch werden Fehlbedienungen auf ein Minimum reduziert. Das Programm sieht folgende Betriebsarten vor (siehe auch /85/):

- Eingabe aller Randbedingungen wie verwendete Lösungen usw.

- Berechnung der zeitlichen Abfolge (auch nichtlinear) der Triggersignale mit Kontrollmöglichkeit auf dem Bildschirm

- Triggerung des Vielkanalanalysators

- Übertragung der Transmissionsspektren in den Rechner und deren Abspeicherung auf Diskette

- Ermittlung von kinetischen Kurven aus den aufgenommenen Spektren bei bis zu 5 verschiedenen Wellenlängen

- Verknüpfung zweier getrennt aufgenommener Spektrenserien zu einem Gesamtspektrum

- Ausgabe der Spektren bzw. der kinetischen Kurven auf einen Plotter oder Printer

b) Detektion mittels Monochromator

Abb. 61 S. 116 zeigt das Blockschaltbild dieses Systems bestehend aus Lampe mit Feedback, Monochromator, Photomultiplier, digitalem Speicheroszillographen, Interface, Rechner und Diskettenstation. Zu beachten ist, daß sich bei dieser Anordnung der Monochromator vor der Meßzelle befindet, um Photolysereaktionen aufgrund des Meßlichts zu vermeiden.

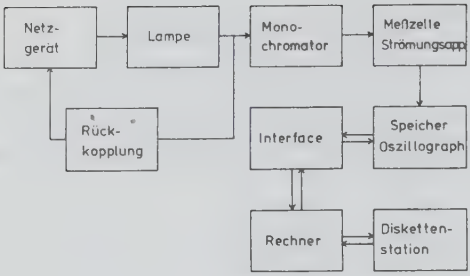


Abb. 61 Blockschaltbild des Detektionssystems für Messungen mit Monochromator

Verwendet wird hier die gleiche Xenon-Hochdruck-Lampe mit Rückkopplung, die auch bei der in Abschnitt a) S. 109 beschriebenen Detektionsvariante zum Einsatz kommt. Beim Monochromator handelt es sich um einen Gittermonochromator der Firma Schöffel, der zusätzlich mit einem einschiebbaren Schwarzfilter vom Typ UG 5 der Firma Schott ausgerüstet wurde, um speziell bei Messungen mit UV-Licht Streulicht aus dem sichtbaren Spektralbereich auszufiltern. Dies ist unbedingt erforderlich, da sonst die gemessenen Extinktionswerte im Bereich kleiner 300 nm bis zu 40% zu niedrig sind.

Als Photomultiplier fand eine Röhre des Typs 1P28 V1 Verwendung. Um auch Konzentrationen bis 10^{-6} M vermessen zu können, mußte das Signal-Rausch-Verhältnis der Röhre verbessert werden. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, nur 5 Dynoden der Röhre anzuschließen. Dies setzt jedoch voraus, daß über den gesamten Spektralbereich genügend Licht zur Verfügung steht, da dann die erzielte Spannung zurückgeht. Dies ist ein Grund für den Einsatz der Xenon-Hochdruck-Lampe, die dies im Gegensatz zur bisher verwendeten Halogenlampe gewährleistet. Mit der beschriebenen Anordnung erhält man ein so gutes Signal, daß auf Glättungskondensatoren, die üblicherweise Verwendung finden, völlig verzichtet werden konnte.

Die Meßkurven wurden mit einem digitalen Speicheroszillographen des Typs 1090 A der Firma Nicolet aufgezeichnet und mit einem Interface, das von M. Goez /83/ entworfen und gebaut worden war, an einen Commodore Rechner 4032 übergeben. Das dazu erforderliche Meßprogramm wurde selbst entwickelt und sieht folgende Möglichkeiten vor:

- Eingabe aller Randbedingungen wie verwendete Lösungen usw.

- Übergabe der Meßkurven mit Kontrolle der Übertragungsfehler /83/

- Berechnung der Extinktionswerte aus Hell- und Dunkellinie und automatische Dimensionierung der X- und Y-Achse

- Abspeicherung aller Daten und umgerechneten Meßkurven auf Diskette

- Darstellung der umgerechneten Meßkurven auf dem Bildschirm des Speicheroszillographen

- Ausgabe der Messungen auf einen Plotter oder Printer

- Berechnung von Extinktionswerten nach Eingabe beliebiger Zeiten

V.1.5. Apparatur zur Aufnahme zyklischer Voltamogramme

Neben den optischen Detektionsmethoden wurden auch Messungen an einer ruhenden Goldelektrode durchgeführt. Dabei wurde eine von H. Kobayashi entwickelte Meßzelle /86/ mit dem Auslauf der Strömungsapparatur verbunden. Dadurch war es möglich, instabile Verbindungen schnell zu erzeugen und direkt in die Meßzelle einzubringen. Außerdem ermöglicht diese Methode eine hohe Wiederholungsrate der Experimente, da das Füllen und Entleeren der Meßzelle mittels eines Dreiwegehahns schnell durchgeführt werden konnte. In Abb. 62 S. 118 ist diese Anordnung wiedergegeben.

Zum Einsatz kam ein programmierbarer Spannungsgenerator des Typs PRODIS 1, der einen Potentiostaten der Firma G. Bank Elektronik ansteuerte. Die Strom-Spannungs-Kurven wurden dann direkt mit einem XY-Schreiber Servogor XY 733 der Firma BBC Goerz aufgezeichnet.

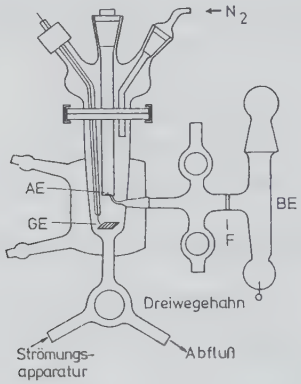


Abb. 62 Elektrochemische Meßzelle

AE - Arbeitselektrode: Goldscheibe ϕ = 3,3 mm in Teflon eingebettet
BE - Bezugselektrode: gesättigte Kalomelelektrode durch Fritte F von der Luggin-Kapillare (füllbar mit Meßlösung) abgetrennt
GE - Gegenelektrode: Platinblech (Fläche 1 cm^2)

Die Goldelektrode wurde vor jeder Meßreihe durch Polieren mit Diamantschleifpaste der Körnungen 15 µm, 7 µm, 3 µm, 1 µm und 0,25 µm, beginnend bei der gröbsten Körnung, sukzessiv auf Spiegelglanz poliert. Zwischen den einzelnen Poliergängen wurde die Elektrode gut mit destilliertem Wasser gereinigt. Danach genügte vor jeder Messung nochmaliges Polieren mit Diamantschleifpaste der Körnung 0,25 µm, um die Elektrode

von eventuell anhaftenden Verunreinigungen zu befreien. Anschließend wurde die Elektrode in vorher mit Argon durchgastem Leerelektrolyt bei beginnender H_2-Entwicklung vorpolarisiert. Mit der derart aktivierten Elektrode erfolgte dann die Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kurven in dem für die Messung relevanten Potentialbereich.

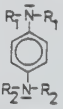
V.2. Substanzen

Für die Herstellung der Lösungen wurde normalerweise bidestilliertes Wasser verwendet, das vorher durch mehrfaches Entgasen unter Ultraschall und Durchleiten von nachgereinigtem Stickstoff von Sauerstoff befreit worden war. Der pH-Wert wurde im Bereich von pH 0 - 3 mit $HClO_4$ ansonsten mit Phosphatpuffer eingestellt. Durch Zugabe von $NaClO_4$ wurde die Ionenstärke variiert.

V.2.1. p-Phenylendiamine und p-Aminophenole

Die verwendeten p-Phenylendiamine und p-Aminophenole sind in Tab. 20 zusammengestellt. Die käuflichen Verbindungen wurden mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, um Schwermetallspuren, die wegen ihrer katalytischen Eigenschaften stören können, zu entfernen. Die übrigen Verbindungen wurden nach am Institut entwickelten Vorschriften /34,93/ selbst hergestellt.

Tab. 20 Verwendete p-Phenylendiamine und p-Aminophenole



PPD

PAP

Abk.	R_1	R_2	als Salz	Herkunft
DMPPD	Me	H	2 HCl	Merck
DEPPD	Et	H	H_2SO_4	Merck
TMPPD	Me	Me	2 HCl	Merck
TEPPD	Et	Et	2 HCl	Eigendarstellung
DMPAP	Me	-	1 HCl	Eigendarstellung
DEPAP	Et	-	1 HCl	Eigendarstellung

Die optische Verfolgung der verschiedenen Reaktionen setzt voraus, daß die Spektren der entstehenden oder verschwindenden Spezies bekannt sind. Dies ist auch für einen Teil der Verbindungen der Fall /44/. Für das N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin und das N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin waren lediglich die Spektren der Semichinondiimine bekannt, während für das Chinondiimin der erstgenannten Substanz bisher nur die Bandenlage bestimmt werden konnte /48/. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß mit den bisher verwendeten Oxidationsmitteln eine schnelle und quantitative Oxidation nicht möglich war (vgl. Abschnitt I). In den folgenden Abbildungen sind die Spektren der verschiedenen Substanzen und ihrer reduzierten und oxidierten Formen, soweit bisher bekannt, dargestellt /44/.

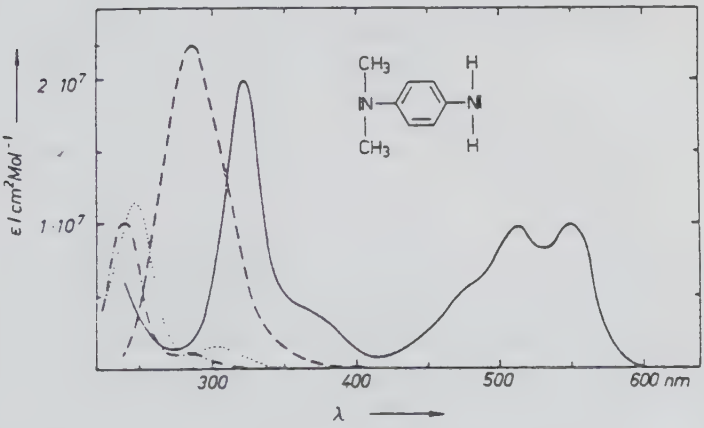


Abb. 63 Spektrum des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins (.....), seiner protonierten Form (.-.-.-.-) und seines Semichinondiimins (_____) sowie seines Chinondiimins (------) /44/

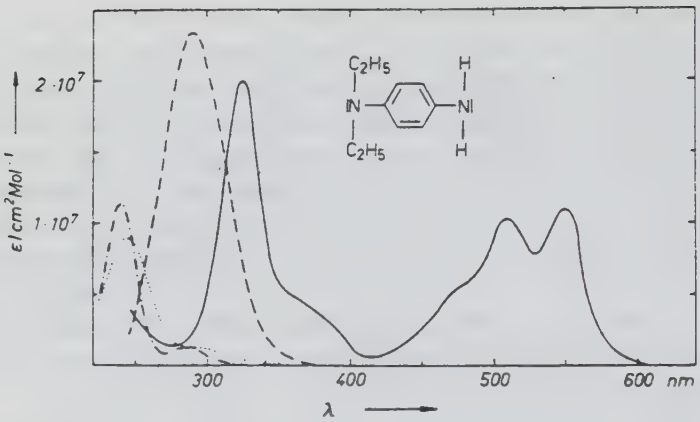


Abb. 64 Spektrum des N,N-Diethyl-p-phenylendiamins (.....), seiner protonierten Form (.-.-.-.-) und seines Semichinondiimins (———) sowie seines Chinondiimins (------) /44/

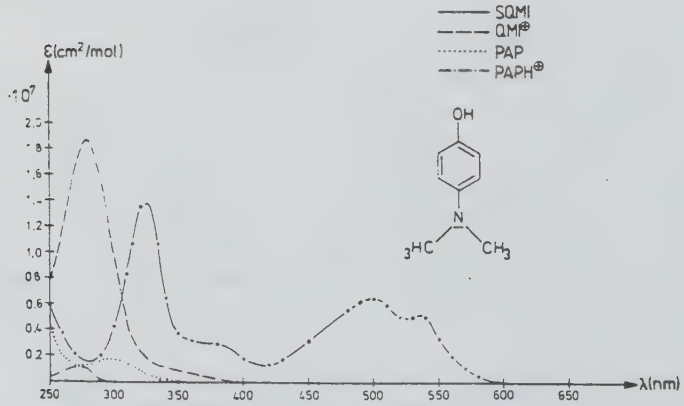


Abb. 65 Spektren der verschieden oxidierten und protonierten Formen des N,N-Dimethyl-p-aminophenols /48/

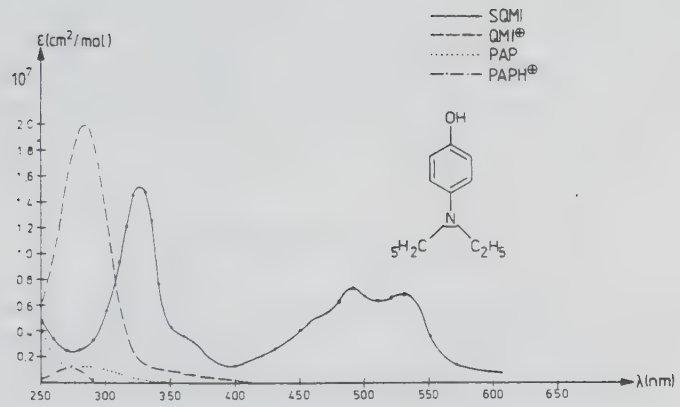


Abb. 66 Spektren der verschieden oxidierten und protonierten Formen des N,N-Diethyl-p-aminophenols /48/

V.2.2. Brom

Zur Herstellung der Bromlösungen wurde Wasser mit Brom (p.a. Qualität der Firma Merck) gesättigt. Man erhält eine Lösung, die circa 0,2 M Brom enthält. Die der gewünschten Konzentration entsprechende rechnerisch ermittelte Menge (+10% um Pipettierverluste auszugleichen) dieser Lösung wurde anschließend direkt in das schon mit Wasser bzw. Säure gefüllte speziell für diesen Zweck entwickelte Vorratsgefäß pipettiert (siehe Abb. 54 S. 108).

Zur Bestimmung des Bromgehalts konnte die sonst übliche Titration mit Thiosulfat /87/ nicht verwendet werden, da die Bromkonzentrationen zu klein waren. Deshalb wurde der Bromgehalt unmittelbar vor der Messung mit der Strömungsapparatur photometrisch bestimmt. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß auf Grund der hohen Symproportionierungskonstanten (vgl. Kap. IV.5.) und der quantitativen Oxidation des

N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamins im Falle eines Überschusses desselben im Vergleich zum eingesetzten Halogen ausschließlich das p-Semichinondiimin gebildet wird. Aus der Extinktion des Semichinondiimins bei 610 nm konnte dann die Konzentration der Bromlösung errechnet werden. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß auch sehr kleine Konzentrationen erfaßt werden können und keine Pipettierfehler auf Grund der leichten Flüchtigkeit des Broms auftreten.

V.3. Auswertemethoden

Da den untersuchten Reaktionen zum Teil ein recht komplizierter Mechanismus zugrunde liegt, wurde zur Auswertung der meisten Messungen die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit verwendet. Dieses Verfahren ist jedoch nur bei definiertem Reaktionsbeginn und Kenntnis der apparativ bedingten Totzeit anwendbar. Es zeigt sich aber, daß diese Auswertemethode, vergleicht man sie mit berechneten Meßkurven, deren Parameter bekannt sind, trotz ihrer Einfachheit zu recht guten Ergebnissen führt. Abb. 67 S. 125 zeigt eine typische Meßkurve mit der eingezeichneten Anfangssteigung. Es handelt sich um die Oxidation des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins mit Brom, bei der das entsprechende Chinondiimin entsteht.

Bei sehr unübersichtlichen Reaktionen, bei denen vor- und nachgelagerte Gleichgewichte auftreten (vgl. Abschnitt IV.3.), sind die Geschwindigkeitskonstanten nur durch Simulation der Meßkurven mittels eines Rechenprogramms zu ermitteln, das die durch den Mechanismus gegebenen Differentialgleichungen löst. Ausgehend von den Startkonzentrationen der Reaktionspartner werden dabei abgeschätzte Geschwindigkeitskonstanten so lange variiert, bis eine Übereinstimmung mit den Meßkurven erreicht wird. Dieses Verfahren ist nur sinnvoll, wenn die Anzahl der Variablen in einem vernünftigen Verhältnis zur Anzahl bereits bekannter Konstanten steht, da ansonsten jede Meßkurve simuliert werden kann.

Das verwendete Programm greift auf Basisprogramme des regionalen Rechenzentrums Erlangen zu und wurde von G. Stiegler und G. Gulden /88/

auf die Belange der Meßkurvensimulation zugeschnitten. Es benötigt die Anfangskonzentrationen, Geschwindigkeitskonstanten und gegebenenfalls Extinktionskoeffizienten der einzelnen Spezies bei bestimmten Wellenlängen. Ausgegeben wird dann die zeitliche Änderung der Konzentrationen und, falls gewünscht, Extinktionswerte der beteiligten Stoffe.

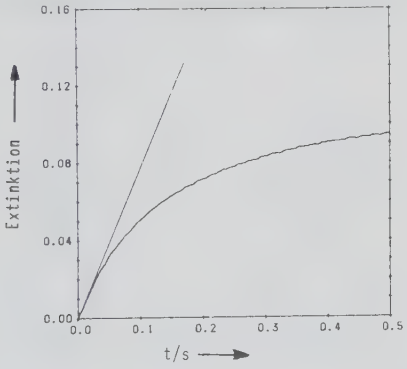
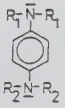


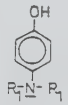
Abb. 67 Orginalmeßkurve der Oxidation des N,N,N',N'-Tetraethyl-p-phenylendiamins (TEPPD) mit Brom unter Bildung des entsprechenden Chinondiimins
($T = 25^{o}C$, $\lambda = 335$ nm, pH = 0,88)
$[TEPPD]_g = 1{,}11 \cdot 10^{-5}$ M
$[Br_2]_g = 1{,}29 \cdot 10^{-5}$ M

VI. Anhang

Tab. 21 Symproportionierungskonstanten der verwendeten p-Phenylendiamine bzw. p-Aminophenole



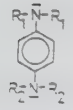
PPD



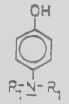
PAP

Subst.	R_1	R_2	K_{5b}/M^{-1}
DMPPD	Me	H	$8{,}4 \cdot 10^7$
DEPPD	Et	H	$3{,}1 \cdot 10^8$
			K'_{5a}
DMPAP	Me	-	$5{,}8 \cdot 10^4$
DEPAP	Et	-	$7{,}3 \cdot 10^3$

Tab. 22 Protonierungskonstanten der verwendeten p-Phenylendiamine bzw. p-Aminophenole



PPD



PAP

Subst.	R_1	R_2	K_1/M^{-1}	K_2/M^{-1}
DMPPD	Me	H	$2,5 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^2$
DEPPD	Et	H	$1,0 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^2$
TMPPD	Me	Me	$3,5 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^2$
TEPPD	Et	Et	$1,9 \cdot 10^8$	$5,6 \cdot 10^3$
			K'_1/M^{-1}	K'_2/M^{-1}
DMPAP	Me	-	$2,5 \cdot 10^{10}$	$5,0 \cdot 10^5$
DEPAP	Et	-	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^7$

Tab. 23 Aus Abb. 17 und 18 S. 26 und 27 berechnete Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Chinon-bromimine (*) bzw. Chinondiimine

Substanz Abk.	Maximal-extinktion -	Konzentration (M)	λ (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
TMPPD	0,129	$1,39 \cdot 10^{-5}$	315	$3,10 \cdot 10^{4}$
TEPPD	0,138	$1,43 \cdot 10^{-5}$	325	$3,22 \cdot 10^{4}$
DMPPD*	0,103	$1,38 \cdot 10^{-5}$	335	$2,49 \cdot 10^{4}$
DEPPD*	0,066	$8,37 \cdot 10^{-6}$	340	$2,63 \cdot 10^{4}$
DMPAP	0,492	$8,85 \cdot 10^{-5}$	280	$1,85 \cdot 10^{4}$
DEPAP	0,455	$8,43 \cdot 10^{-5}$	290	$1,80 \cdot 10^{4}$
MPAP	0,586	$8,10 \cdot 10^{-5}$	270	$2,41 \cdot 10^{4}$
PAP*	0,397	$8,20 \cdot 10^{-5}$	300	$1,61 \cdot 10^{4}$

Berechnung der Konzentrationen von Br_2, HOBr, OBr^-, Br_3^- und Br^- in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration c_o, dem Umsatz α, dem pH-Wert und der Konzentration an zugesetztem Bromid $[Br^-]_{zu}$.

Ausgehend von den Gleichungen (15a-17b) gilt:

$$K_6 = [H^+][Br^-][HOBr]/[Br_2] \qquad (I)$$

$$K_7 = [Br_3^-]/[Br^-][Br_2] \qquad (II)$$

$$K_8 = [HOBr]/[BrO^-][H^+] \qquad (III)$$

ferner gilt:

$$(1-\alpha)c_o = [Br_2]+[HOBr]+[BrO^-]+[Br_3^-] \qquad (IV)$$

und

$$[Br^-] = [HOBr]+[BrO^-]-[Br_3^-]+[Br^-]_{zu}+2\alpha c_o \qquad (V)$$

Aus den Gleichungen (I-V) ergibt sich für die Bromidkonzentration eine kubische Gleichung:

$$[Br^-]^3 + a[Br^-]^2 + b[Br^-] + c = 0 \qquad (VI)$$

wobei

$$a = (1/K_7)+(1-3\alpha)c_o-[Br^-]_{zu}$$

$$b = ((1+1/K_8[H^+])K_6/[H^+]-2\alpha c_o-[Br^-]_{zu})/K_7$$

$$c = -((1+\alpha)c_o+[Br^-]_{zu})(1+1/K_8[H^+])K_6/K_7[H^+]$$

Die gesuchte Bromidkonzentration ergibt sich aus der Nullstelle von Funktion (VI), die im Bereich zwischen 0 und $2c_o+[Br^-]_{zu}$ liegt, wobei die Nullstelle durch Iteration ermittelt wird.

Mit $[Br_2] = (1-\alpha)c_o/(1+(1+1/K_8[H^+])K_6/[H^+][Br^-]+K_7[Br^-])$ ergeben sich dann die Konzentrationen der übrigen Spezies aus den Gleichungen (I-III).

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Oxidation von p-substituierten Anilinen und Phenolen mit Brom untersucht. Hierzu diente eine spezielle Strömungsapparatur sowie ein Detektionssystem, das es ermöglichte schnelle Reaktionen mittels zeitaufgelöster Spektren zu verfolgen. Daneben wurden auch Messungen bei Festwellenlängen mit Monochromator und Photomultiplier durchgeführt. Die kinetischen Experimente wurden durch elektrochemische Messungen mittels zyklischer Voltammetrie ergänzt.

Die Untersuchungen zeigen, daß der Mechanismus der Oxidation ganz von den eingesetzten p-Phenylendiaminen bzw. p-Aminophenolen abhängt. Aus den an den Stickstoffatomen alkylierten p-Phenylendiamin- bzw. p-Aminophenol-Derivaten entstehen, wie man aus kinetischen Spektren entnehmen kann, direkt und irreversibel die Chinondiimine bzw. Chinonmonoimine. Bei den Substanzen, deren reduzierte Form eine NH_2-Gruppe aufweist, treten jedoch Banden auf, die um 50 nm gegen die entsprechenden Chinondiimin- bzw. Chinonmonoiminen-Banden rotverschoben sind und den entsprechenden Chinon-bromiminen zugeordnet werden.

Bei der Oxidation der tetraalkylierten p-Phenylendiamine mit Brom hängt die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert ab und ist so groß, daß die Reaktion nur bei pH-Werten kleiner 2 verfolgt werden kann. Dies liegt daran, daß Brom im Gegensatz zu anderen Oxidationsmitteln auch die einfach protonierte Form der p-Phenylendiamine zu oxidieren vermag ($k \approx 1 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$).

Bei den p-Aminophenolen ist aufgrund der Lage der Protonierungskonstanten der Messung ein wesentlich größerer pH-Bereich zugänglich als bei den tetraalkylierten p-Phenylendiaminen. Hier fungiert molekulares Brom nur bei pH-Werten kleiner 2 als Oxidationsmittel ($k \approx 1 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$), während bei größeren pH-Werten Hypobromit das Oxidationsmittel darstellt. Dieses reagiert dabei um Faktor 14 langsamer als molekulares Brom. Die oxidierbare Spezies im untersuchten pH-Bereich ist das p-Aminophenol und zu einem kleinen Teil auch dessen

protonierte Form ($k \approx 1 \cdot 10^2\ M^{-1}s^{-1}$).

Weitaus komplizierter ist der Mechanismus der Oxidation der unsymmetrisch substituierten p-Phenylendiamine mit Brom. Hier sind die zunächst durch Oxidation gebildeten Chinondiimine Zwischenprodukt und reagieren mit Brom annähernd diffusionskontrolliert zu Chinon-bromiminen. Diese Reaktion ist vergleichbar mit der Bildung von Hypobromit aus Wasser und Brom, wobei das Gleichgewicht im Fall der Chinon-bromimine bei pH-Werten größer 1 vollständig auf der rechten Seite liegt. Die Konstante für das Gleichgewicht zwischen Chinondiimin und Chinon-bromimin wurde durch Meßkurvensimulation ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion konnte dagegen direkt gemessen werden ($k \approx 1 \cdot 10^6\ M^{-1}s^{-1}$).

Auch das Chinon-bromimin kann p-Phenylendiamin oxidieren. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion durchläuft überraschenderweise bei pH 4 ein Minimum. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß protoniertes Chinon-bromimin mit protoniertem p-Phenylendiamin wesentlich schneller reagiert ($k \approx 1 \cdot 10^6\ M^{-1}s^{-1}$) als unprotoniertes Chinon-bromimin ($k \approx 5 \cdot 10^3\ M^{-1}s^{-1}$). Dies bestätigen auch Messungen, bei denen die Ionenstärke variiert wurde, da man eine diesem Mechanismus entsprechende Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Ionenstärke findet. Diese Messungen ermöglichen außerdem die Bestimmung der Protonierungskonstante des Chinon-bromimins ($K \approx 5\ M^{-1}$).

Die hohe Geschwindigkeit der Oxidation der tetraalkylierten p-Phenylendiamine mit Brom unter Bildung der entsprechenden Chinondiimine machte es erstmals möglich, die Symproportionierungsgleichgewichte der tetraalkylierten Verbindungen zu untersuchen. Dabei findet man, daß das tetraalkylierte Chinondiimin nicht nur unprotoniertes p-Phenylendiamin oxidiert ($k \approx 2 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$), sondern daß auch einfach protoniertes p-Phenylendiamin an der Reaktion beteiligt ist ($k \approx 3 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1}$).

Die Disproportionierung der tetraalkylierten Semichinondiimin-Radikale erfolgt ebenfalls über zwei unterschiedliche Reaktionswege. Zum einen reagieren zwei Semichinondiimin-Radikale zu p-Phenylendiamin und Chinondiimin in einer relativ langsamen Reaktion ($k \approx 1{,}8 \cdot 10^2\ M^{-1}s^{-1}$), zum

anderen erfolgt die Disproportionierung aber auch unter Beteiligung eines Protons, wobei protoniertes p-Phenylendiamin und Chinondiimin entstehen ($k \approx 1{,}6 \cdot 10^4\ M^{-2}s^{-1}$). Aus der Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird geschlossen, daß in diesem Fall kein vorgelagertes Protonierungsgleichgewicht existiert, sondern die Reaktion nach einem "Dreierstoßmechanismus" abläuft.

VIII. Literaturverzeichnis

/1/ H. Möckel, J. Yuen und L. Kewan, J. Phys. Chem. **77**, 3036 (1973).

/2/ J. W. Eastman, G. Engelsma und M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1339 (1962).

/3/ A. K. Pskunov, N. V. Verein, V. G. Vasilev und V. P. Glushkova, Russ. J. Phys. Chem. **44**, 638 (1970).

/4/ I. Isenberg und S. L. Baird, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3803 (1962).

/5/ J. Bunyan, E. A. Murrell, J. Green und A. T. Diplock, Brit. J. Nutr. **21**, 475 (1967).

/6/ I. Molenaar, J. Vos und F. A. Hommes, Vit. and Horm. **30**, 45 (1972).

/7/ D. E. Metzler, "Biochemistry", Academic Press, New York/San Francisco/London 1977.

/8/ G. Raika und S. G. Blohm, Acta Dermatol. Venereol. **50**, 51 (1970).

/9/ B. N. Ames, H.O. Kammen und E. Yamasaki, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **72**, 2423 (1975).

/10/ C. E. Searle, D. G. Harnden, S. Venitt und O. H. B. Gyde, Nature **255**, 506 (1975).

/11/ Ullmann, "Enzyclopädie der technischen Chemie", Bd. 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

/12/ M. Kiese und N. Weger, Europ. J. Pharmacol. **7**, 97 (1969).

/13/ J. F. Corbett, Rev. Progr. Coloration **4**, 3 (1973).

/14/ R. Fischer und H. Sigrist, Phot. Korr. **51**, 18 (1914).

/15/ J. Eggers, Z. Elektrochem. **60**, 987 (1956).

/16/ J. Eggers und H. Frieser, Z. Elektrochem. **60**, 372 (1956).

/17/ L. K. J. Tong und M. C. Glesmann, J. Am. Chem. Soc. **79**, 583 (1957).

/18/ R. C. Baetzold und L. K. J. Tong, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1394 (1971).

/19/ E. Pelizetti und I. Saini, J. Phot. Sci. **22**, 49 (1974).

/20/ L. Michaelis und S. Granick, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1747 (1943).

/21/ L. Michaelis, M. P. Schubert und S. Granick, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1981 (1939).

/22/ L. K. J. Tong und M. C. Glesmann, Phot. Sci. Eng. **8**, 319 (1964).

/23/ L. K. J. Tong, J. Phys. Chem. **58**, 1090 (1954).

/76/ Szymanska und Miroslawa, Acta Pol. Pharm. **29**, 511 (1972).

/77/ S. I. Burmistrov und N. A. Zuikova, Z. obsc. Chim. **20**, 1852 (1950).

/78/ S. I. Burmistrov und L. I. Korochkina, Z. obsc. Chim. **23**, 94 (1953).

/79/ F. Bell, J. Chem. Soc., 120 (1958).

/80/ M.-F. Ruasse, J. Aubard und P. Monjoint, J. Chim. Phys. **82**, 539 (1985).

/81/ D. H. Turner, G. W. Flynn, N. Sutin und J.W. Beitz, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1554 (1971).

/82/ W. R. Ruby, Rev. Sci. Instruments, **26**, 460 (1955).

/83/ M. Goez, Diss. Erlangen (1986).

/84/ S. I. Burnistrov und V. I. Glazkov, Z. obsc. Chim. **22**, 1004 (1952).

/85/ H. Gareis, Meßanleitung TN 1710 (1985).

/86/ H. Kobayashi, Diss. Erlangen 1979.

/87/ R. Belcher, S. S. Liao und A. Townshend, Talanta **23**, 541 (1976).

/88/ G. Gulden, Staatsexamensarbeit Erlangen 1983.

/89/ I. Ziderman, Isr. J. Chem. **11**, 7 (1973).

/90/ E. A. Moelwyn-Hughes, "Physikalische Chemie", 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

/91/ R. O. Griffith, A. McKeown und A. G. Winn, Trans. Faraday Soc. **28**, 107 (1932).

/92/ Y. Knoller und B. Perlmutter-Hayman, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3212 (1955).

/93/ G. W. Loos, Diss. Erlangen 1975.

/94/ R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1956).

/95/ R. A. Marcus, J. Phys. Chem. **67**, 853 (1963).

/96/ R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **43**, 679 (1965).

/97/ R. A. Marcus in "Dahlem Conference on the Nature of Seawater", Ed. E. D. Goldberg, 1975, S. 475.

/98/ G. Grampp, Diss. Erlangen (1981).

/99/ N. S. Hush, Electrochim. Acta **13**, 1005 (1968).

Lebenslauf

Name:	Herbert Gareis
Geburtsdatum:	18.7.1955
Geburtsort:	Höchstadt/Aisch
Wohnort:	Josefstr. 5, 8600 Bamberg
Eltern:	Hilmar Gareis, Studiendirektor und Ehefrau Gerda, geb. Bartusch
Familienstand:	verheiratet, 1 Kind
1961 - 1965	Volksschule Bamberg
1965 - 1969	Kaiser-Heinrich-Gymnasium Bamberg
1969 - 1974	Franz-Ludwig-Gymnasium Bamberg Abschluß: Abitur
Okt. 1974 - Dez. 1975	Ableistung des Grundwehrdienstes
Mai 1976	Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg im Studienfach Chemie/Dipl.
Jan. 1979	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juli 1981	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Sept. 1981	Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. W. Jaenicke mit dem Thema "Ausbau einer Apparatur zur Aufnahme und Verarbeitung kinetischer Spektren und Untersuchung der Reaktion von N-substituierten p-Phenylendiaminen mit Brom"
Juni 1982	Abschluß der Diplomarbeit und Beginn der Dissertation am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Prof. Dr. W. Jaenicke und Priv. Doz. Dr. U. Nickel
seit Okt. 1982	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg

Druck: Offsetdruckerei Karl Döres, 8520 Erlangen, Jägerstr. 3, Inh. B. Lengenfelder